АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ НАУЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ

ХИМИЯ

РЕФЕРАТЫ

50290–53584

*

№ 15 1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

СОДЕРЖАНИЕ

Адрес редакции: Москва Д-219, Балтийский пос., д. 42-Б

Р

Реф

50290.
нос
№
50291.
сро
20–
Кра
50292.
ара
loni
leni
195
Сра
Месо
нение
благо
() В
практ
ставо
ции,
масло
и, воз
челет
усове
и ар
какие
вуют.
тиков
сведе
РЖХи
50293
dist
195
Ист
включ
50294.
спо
ring
t e r
Ист
жени
50295.
(Vo
E r
(не
Кра
50296
(Di

РЕФЕРАТИВНЫЙ ЖУРНАЛ
ХИМИЯ

Chem. R 1957 no. 50290-56728

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР *В. В. Серпинский*, УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ *Е. А. Терентьева*
РУКОВОДИТЕЛИ СЕКТОРОВ: *Д. А. Бочвар, В. В. Кафаров, В. Л. Кретович, Д. Н. Курсанов, К. С. Топчиев*

Рефераты 50290—53584 **№ 15** **10 августа 1957 г.**

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

МЕТОДОЛОГИЯ. ИСТОРИЯ. НАУЧНЫЕ УЧРЕЖДЕНИЯ И КОНФЕРЕНЦИИ. ПРЕПОДАВАНИЕ. ВОПРОСЫ БИБЛИОГРАФИИ И НАУЧНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

Редактор *Д. И. Тумаркин*

50290. **Совершенствование управления промышленностью и задачи ученых.**, Вестн. АН СССР, 1957, № 4, 3—6

50291. **К истории развития вопроса о химическом сродстве. Родина М. В.**, Химия в школе, 1956, № 2, 20—25

Краткий популярный очерк. Д. Т.

50292. **Химия в Вавилонии. Изучение парфюмерии арабов и второго тысячелетия до н. э. Леви** (Babylonian chemistry: a study of Arabic and second millenium B. C. perfumery. Levey Martin), Osiris, 1956, 12, 376—389 (англ.)

Сравниваются клинописные тексты 7 таблеток из Месопотамии (XIII—XI в. в. до н. э.) и арабское сочинение Якуба бен-Исхак аль-Кинди (Книга о химии благовоний и о перегонке, IX в. н. э.). Выводы: 1) В древней Вавилонии была значительно развита практич. химия; при изготовлении парфюмерных составов применялись операции измельчения, мацерации, экстрагирования душистых в-в маслом, водой или маслом и водой, фильтрации, растворения, возгонки и, возможно, перегонки. 2) На протяжении двух тысячелетий в технике операций почти нет значительных усовершенствований. 3) По содержанию вавилонские и арабский тексты отличаются реалистичностью; какие-либо элементы алхимии, магии и т. п. отсутствуют. 4) В отличие от древних вавилонских математиков парфюмеры ограничивались лишь эмпирич. сведениями и не делали обобщений. См. также РЖХим, 1957, 43576. Ю. Вендельштейн

50293. **История перегонки. Либман** (History of distillation. Liebmann A. J.), J. Chem. Educ., 1956, 33, № 4, 166—173 (англ.)

Исторический очерк с древних времен по XVIII в. включительно. Библ. 31 назв. Ю. Вендельштейн

50294. **Старинные установки для обжига керамики и способы регулирования огня. Винтер** (Historic firing installations and the control of the fire. Winter Adam), Interceram, 1956, № 5, 19—23 (англ.)

Исторический очерк (начиная с примитивных сооружений древних); 18 иллюстр. Д. Т.

50295. **От пурпурной улитки до индантрена. Фишер** (Von der Purpurschnecke zum Indanthren. Fischer Ernst), Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 24, 840—841 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Краткий историч. очерк. Ю. В.

50296. **Искусство крашения до Перкина. Менци** (Die Kunst des Färbens vor Perkin. Menzi K.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1956, 11, № 10, 547—576 (нем.)

Краткий обзор развития средств и техники крашения от древних времен до появления синтетич. красителей. Описание источников (растительных и животных) естественных красителей и некоторые сведения о способах их выделения. 43 иллюстр., библ. 34 назв. Ю. Вендельштейн

50297. **Из истории красильной промышленности в Цюрихе. Хонольд** (Aus der Geschichte der zürcherischen Färberei-Industrie. Honold Rob.), SVF Fachorgan Texilveredlung, 1956, 11, № 10, 579-586 (нем.)

50298. **Столетие швейцерова реактива. Фрей-Висслинг** (Hundert Jahre Schweizer-Reagens. Frey-Wyssling A.), Experientia, 1957, 13, № 4, 176 (нем.; рез. англ.)

В 1857 г. Эдуард Швейцер, проф. химии Цюрихского ун-та, открыл растворяющее действие аммиачного р-ра окиси меди на целлюлозу, а Карл Крамер, доцент общей ботаники Цюрихского политехникума, наблюдал гетерогенное набухание растительных волокон в этом реактиве. Соответствующие публикации см.: 1) Vierteljahrschrift der Naturforschenden Gesellschaft Zürich, 1857, 2, 395—308 и Journ. Prakt. Chemie, 1857, 72, 109; 2) Vierteljahrschrift...., 1858, 3, 1. Д. Т.

50299. **Биографическая заметка о Лавуазье, написанная его женой. Гиллиспи** (Notice biographique de Lavoisier par Madame Lavoisier. Gillispie Charles), Rev. histoire sci., 1956, 9, № 1, 52—61 (франц.)

Приведен текст рукописи (Notice biographique), написанной женой Лавуазье через 25 лет после его смерти и хранящейся в библиотеке Института Франции (Institut de France). Ю. Вендельштейн

50300. **Периодический закон Д. И. Менделеева и современное развитие физики и химии. Семенченко В. К.**, Ж. физ. химии, 1957, 31, № 2, 273—282

К 50-летию со дня смерти Д. И. Менделеева. Д. Т.

50301. **Подземная газификация угля. Гнип П. И.** (Пидземна газифiкацiя вугiлля. Гнип П. I.), Вiсник АН УРСР, 1957, № 4, 61—64 (укр.)

К 50-летию со дня смерти Д. И. Менделеева. Д. Т.

50302. **Николай Александрович Меншуткин. (К пятидесятилетию со дня смерти.). Монастырский Д. Н.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 4, 508—510

50303. **Книга Н. А. Меншуткина «Аналитическая химия» и ее значение в развитии химического анализа. Баталин А. Х.**, Заводск. лаборатория, 1957, 23, № 4, 510—512

50304. Эмиль Феллетар, основоположник судебной химии в Венгрии. Антал (Felletár Emil, a magyar törvényszéki vegyészet megalapítója. Antal József), Gyógyszerész, 1955, **10**, № 6, 101—105 (венг.)

Краткие биографич. сведения и очерк научной деятельности Э. Феллетера (1834—1917) — проф. судебной химии Будапештского ун-та и основателя спец. гос. ин-та по судебной химии (Országos müvegyészeti intézet, 1868 г.). Библ. 23 назв. Г. В.

50305. Алексей Николаевич Бах (К столетию со дня рождения), Физиол. растений, 1957, **4**, № 2, 113—116

50306. А. Н. Лебедев — выдающийся русский биохимик (по случаю 75-летия со дня рождения). Вылчева, Стефанова (А. Н. Лебедев — голям руски биохимик (По случай 25 години от рождението). Вълчева Л., Стефанова Л.), Природа (Бълг.), 1956, **5**, № 6, 78—81 (болг.)

А. Н. Лебедев (1881—1938) — проф. Московского ун-та, исследователь в области химии брожения. Д. Т.

50307. Бертольд Рассов. Цауник (Berthold Rassow 1866—1954. Zaunick Rudolph), Chem. Technik, 1955, **7**, № 12, 699—703 (нем.)

Некролог. См. также РЖХим, 1955, 45165. Приведен список научных трудов и патентов Б. Рассова (103 назв.), а также библ. лит-ры о нем (8 назв.). Д. Т.

50308. Станислав Жеромский. Старчевская-Хоронжина (Mgr Inż. Stanisław Żeromski. Starczewska-Chorążyna H.), Przem. chem., 1956, **12**, № 1, 54—55 (польск.)

Некролог проф. С. Жеромского (1898—1955), зам. руководителя кафедры технологии огнеупоров Горно-металлургического ин-та в Кракове. J. Chodkowski

50309. Людвиг Эберт [1894—1957]. Кортюм (Ludwig Ebert. Kortüm G.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 4, 457—459 (нем.)

Некролог. См. также РЖХим, 1955, 30906, 30907; 1956, 67514. Д. Т.

50310. Юбилей профессора В. Свентославского. Кенцкий (Jubileusz profesora W. Świętosławskiego. Kęcki Zbigniew), Kosmos (Warszawa), 1955, **B1**, № 4, 346—347 (польск.)

См. также РЖХим, 1956, 74011.

50311. Александр Владимирович Палладин. Фердман Д. Л. (Олександр Володимирович Палладін. Фердман Д. Л.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, **15**, № 11, 155—161 (укр.)

К 70-летию со дня рождения и 50-летию научно-педагогич. деятельности. См. также РЖХим, 1956, 10789. Д. Т.

50312. 60-летие профессора Карла Романа. Янекке (Professor Dr. Carl Rohmann zum 60. Geburtstag. Janecke Heinz), Arch. Pharmazie, 1957, **290/62**, № 4, вкладка (нем.)

К. Роман (род. 1897) — проф. фармацевтич. химии Фармацевтич. ин-та в Франкфурте на Майне. Д. Т.

50313. Лев Германович Берг (К 60-летию со дня рождения). Тейтельбаум Б. Я., Изв. Казанск. фил. АН СССР, Сер. хим. н., 1957, вып. 3, 127—132

Краткие биографич. данные и очерк научной и педагогич. деятельности проф. Л. Г. Берга (род. 1896) — исследователя в области неорганич., физ. и аналитич. химии, зав. лабор. физ. химии Хим. ин-та Казанского филиала АН СССР, зав. кафедрой неорганич. химии Казанского гос. ун-та. Д. Т.

50314. Академик В. А. Каргин — выдающийся ученый в области физико-химии полимеров и коллоидной химии (К 50-летию со дня рождения). Михайлов Н. В., Ребиндер П. А., Ж. физ. химии, 1957, **31**, № 2, 528—530

Очерк научной, научно-организационной и педагогич. деятельности акад. В. А. Каргина (род. 1907) (Физ.-хим. ин-т им. Л. Я. Карпова, Московск. гос. ун-т). Д. Т.

50315. Юбилей Д. Илковича. Гарай (Vzácne jubileum. Garaj J.), Mat.-fys. časop., 1957, **7**, № 1, 80—82 (словацк.)

К 50-летию академика Диониса Илковича (род. 1907). Приведен перечень научных публикаций. См. также РЖХим, 1956, 28086; 1957, 40188. Д. Т.

50316. Пятилетие Института по переработке искусственных материалов в промышленности и в ремеслах при Рейнско-Вестфальском Высшем техническом училище в Аахене. Крекелер (Fünf Jahre Institut für Kunststoffverarbeitung in Industrie und Handwerk an der Rheinischen-Westfälischen Technischen Hochschule in Aachen. Krekeler K.), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 11-12, 571—572 (нем.)

Краткие сведения об истории организации Ин-та (1950 г.), о его задачах и деятельности. Л. Песин

50317. Пятилетие Института по переработке искусственных материалов Высшего технического училища в Аахене. Крекелер (Fünf Jahre Institut für Kunststoffverarbeitung an der T. H. Aachen. Krekeler K.), Ind.-Anz., 1955, **77**, № 89, 1335—1336 (нем.)

См. предыдущий реферат.

50318. Развитие неорганической химии во Вроцлаве. Тшебятовский (Rozwój chemii nieorganicznej we Wrocławiu. Trzebiatowski Włodzimierz), Kosmos (Warszawa), 1955, **B1**, № 4, 348—355 (польск.)

Обзор научной работы двух кафедр (I и II) неорганич. химии во Вроцлаве за 10 лет. Тематика: кафедра I — структура металлов и простых О-соединений, и их р-ции в твердой фазе; кафедра II — комплексные соединения и механизм окисления и восстановления в р-рах. Дан очерк организации научной работы. Приведен перечень научных публикаций. A. Vincenz

50319. Проблемы научных исследований и подготовки кадров для промышленности в Канаде. Нелман (Problems on industrial research and education in Canada. Knelman F. H.), Canad. Chem. Process, 1956, **40**, № 1, 95, 96, 98, 100, 104, 106, 108 (англ.)

Анализ современного состояния и предложения об организационных мероприятиях. Д. Т.

50320. Организация научных исследований в Новой Зеландии. Джойнер (The organisation of science in New Zealand. Joiner W. A.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, **81**, Apr., 265—270 (англ.)

Краткие сведения. Д. Т.

50321. Химические исследования и работа по обслуживанию в Департаменте земледелия [Новой Зеландии] в 1930—1955 гг. Гримметт (Chemical research and servicing in the Department of Agriculture, 1930—1955. Grimmett R. E. R.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 12—21 (англ.)

Обзор деятельности научных учреждений департамента в следующих областях: питание, биохимия, токсикология, продукты животного происхождения, удобрения и гербициды, химия почвы, химия овощей. Д. Т.

50322. Химия в Департаменте научных и промышленных исследований и в исследовательских институтах [Новой Зеландии]. Джойнер (Chemistry in the D. S. I. R. and research institutes. Joiner W. A.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 21—27 (англ.)

Краткий очерк развития исследовательских учреждений за 25 лет. Д. Т.

50323. 25 лет работы химиков в промышленности [Новой Зеландии]. Андрюс, Брукер (Twenty-five years of the chemist and industry. Andrews J. C., Brooker S. G.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 27—38 (англ.)

Обзор за период 1930—1955 г. Д. Т.

50324. Промышленность, исследования в области химии, университет, исследовательские центры [Бель-

гия]. **Дешан** (L'industrie et la recherche dans le domaine chimique en relation avec l'Université et les centres de recherches. Dechamps Georges), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 4, 357—364 (франц.)

Рассматриваются вопросы связи хим. пром-сти с исследовательскими учреждениями, координации и внедрения работ (углехимия, минер. химия, азот и удобрения, органич. синтез, пластмассы и хим. волокна, детергенты, фотоматериалы, фармацевтич. продукты). Д. Т.

50325. **Профессия химика. Кент-Джонс** (The profession of chemistry. Kent-Jones D. W.), J. Roy. Inst. Chem., 1957, **81**, Apr., 251—257 (англ.)

Речь президента Королевского ин-та химии (Лондон) 5 апр., 1957 г. Краткий обзор развития ин-та (основан в 1877 г.; в 1956 г. ~ 15 000 членов), некоторые сведения о его деятельности и задачах. Д. Т.

50326. **Отчет о деятельности Центрального института физико-химических констант [в Утрехте] за 1954 г. Смиттенберг** (Verslag over 1954 van de Stichting «Centrall Instituut voor Physischchemische Constanten». Smittenberg J.), Chem. weekbl., 1955, **51**, № 31, 559—562 (нем.)

50327. **Подготовка квалифицированных рабочих в химической промышленности [ГДР]. Рихтер** (Die Ausbildung von Facharbeitern im Industriebereich Chemie. Richter Jochen), Chem. Technik, 1956, **8**, № 1, 2—5 (нем.)

Описывается существующая система и предлагаются для обсуждения некоторые изменения. Д. Т.

50328. **О кадрах для современной аналитической химии в Польше. Минчевский** (O kadry dla nowoczesnej chemii analitycznej w Polsce. Minczewski J.), Przem. chem., 1955, **11**, № 12, 665—668 (польск.)

50329. **О подготовке инженеров-химиков на Техническом факультете в Загребе. Брихта** (O izobrazbi inženjera kemije na Tehničkom fakultetu u Zagrebu. Brihta Ivan), Kemija u industriji, 1956, **5**, № 1, 7—10 (сербо-хорв.; рез. англ., нем., франц.)

Обсуждается назревшая необходимость реформы обучения на фак-те (модернизация содержания курсов, уменьшение описательного материала, акцентирование основных начал, подготовка учащихся для творческой деятельности в пром-сти). Д. Т.

50330. **Состав атмосферы. Азимов** (The composition of the atmosphere. Asimov Isaac), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 12, 633—634 (англ.)

Взамен данных, обычно приводимых в учебниках, предлагаются таблицы, составленные с учетом изотопных различий. М. Селиванов

50331. **Что должен знать преподаватель химии о нефти. Андерсон** (What a chemistry teacher should know about oil. Anderson Howard C.), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 11, 563—565 (англ.)

50332. **Современное изложение курса общей химии. Трейл** (A modern approach to general chemistry. Trail R. C.), Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 1955, **22**, № 10, 189—193 (англ.)

Рассматриваются вопросы рационального построения курса и предлагается схема. Приведены статистич. данные по экзаменам в ун-тах Австралии, показывающие отставание по хим. дисциплинам. Е. Соколова

50333. **Химия и ее преподавание за последние 25 лет. Вил** (Chemistry and the teaching profession in the last 25 years. Veale P. O.), J. New Zealand Inst. Chem., 1955, Nov., 38—40 (англ.)

Отмечается отставание школьного преподавания химии от современного развития этой науки (продолжающееся использование устарелых концепций и примитивной лабораторной техники) и обсуждаются требующиеся изменения (в условиях Н. Зеландии). Д. Т.

50334. **Положительные и отрицательные стороны учебно-воспитательной работы в первом году университетского курса химии. Свинарский** (Blaski i cienie pracy wychowawczo-dydaktycznej na 1 roku chemii uniwersyteckiej. Swinarski Antoni), Życie szkoły wyższej, 1955, **3**, № 12, 57—60 (польск.)

50335. **Единый курс качественного и количественного анализа. Мак-Даффи** (A chemistry course including both qualitative and quantitative analysis. McDuffie Bruce), J. Chem. Educ., 1955, **32**, № 11, 560—562 (англ.)

Такой курс (К) был введен в колледже им. Вашингтона и Джефферсона в 1953/54 уч. г. взамен традиционных раздельных К. Новый К назван «Теория и практика аналитич. химии» и состоит из 5 разделов: 1) Качеств. и приближенный колич. анализ (А) (точность 10—30%). 2) Полуколич. А (точность 1%). 3) Колич. А (точность 0,1—0,2%). 4) Спец. методы А. 5) Изучение методов хим. разделения. Излагаются обоснования и сущность перестройки преподавания, приводятся методич. пояснения, а также типовой перечень работ лабор. практикума по всем разделам. Д. Т.

50336. **Элементы теории и техники в обучении. Лаборатория органической химии. Ферст** (Concepts and techniques in teaching. The organic chemistry laboratories. Furst Arthur), Sci. Counselor, 1955, **18**, № 3, 92—93 (англ.)

Методическая статья. Б. Р.

50337. **Значение решения задач по химии в ознакомлении учащихся с применением химии в промышленности. Шрайбман Б. Д.** (Значення розв'язування задач з хімії в ознайомленні учнів з застосуванням хімії в промысловості. Шрайбман Б. Д.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 7—9 (укр.)

50338. **Из опыта осуществления связи с сельским хозяйством на уроках химии. Шрайбман Б. Д.** (З досвіду здійснення зв'язку з сільським господарством на уроках хімії. Шрайбман Б. Д.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 21—25 (укр.)

50339. **Значение использования местного материала для экспериментальной работы химического кружка в средней школе в свете решений XX съезда КПСС. Горбенко Ф. П.** (Значення використання краєвого матеріалу для експериментальної роботи хімічного гуртка в середній школі в світлі рішень 20 з'їзду КПРС. Горбенко Ф. П.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 18—20 (укр.)

50340. **Роль внеклассной работы по химии в подготовке выпускников средней школы к работе в сельском хозяйстве. Носан В.** (Роль позакласної роботи з хімії в підготовці випускників середньої школи до роботи в сільскому господарстві. Носан В. М.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 13—17 (укр.)

50341. **К вопросу ознакомления учащихся с применением химии в промышленности. Борода Т. А.** (До питання ознайомлення учнів із застосуванням хімії в промисловості. Борода Т. А.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 3—6 (укр.)

Общеметодическая статья. Д. Т.

50342. **Ознакомление учащихся со значением химии для производства во время экскурсий. Землянский И. И.** (Ознайомлення учнів з значенням хімії для виробництва під час екскурсій. Землянськи І. Т.), Доповіді та повідомлення. Львівськ. держ. пед. ін-т, 1957, вип. 2, 10—12 (укр.)

50343. **Экскурсии на производственные предприятия в преподавании химии. Гродецкая** (Wycieczki do zakładów produkcyjnych w nauczaniu chemii. Gro-

decka Halina), Chem. szkole, 1955, 1, № 6, 32—36 (польск.)

50344. **Химические схемы. Дуда** (Schematy chemiczne. Duda Oktawian), Chem. szkole, 1955, 1, № 6, 41—46 (польск.)

Методическая статья. Д. Т.

50345. **Химическая азбука. Зюлек** (Alfabet chemiczny. Ziółek Bolesław), Chem. szkole, 1955, 1, № 3, 160—163 (польск.)

Описывается простое наглядное пособие, рекомендуемое для пользования при начальном изучении валентности хим. элементов и строения молекул хим. соединений. Д. Т.

50346. **Модели для [начального] обучения написанию химических формул и уравнений. Берг** («Loteryjka» do nauki pisania wzorów i równan chemicznych. Berg Anastazja), Chem. szkole, 1955, 1, № 6, 48—53 (польск.)

50347. **Методы определения молекулярного веса. Пацёрек** (Metody oznaczania ciężaru cząsteczkowego. Paciorek Alojzy), Chem. szkole, 1955, 1, № 3, 156—160 (польск.)

Приведены подробные методики школьных экспериментов (по Дюма и по Мейеру). Д. Т.

50348. **Генераторный и водяной газ в изучении химии. Тртилек, Гофман** (Generátorový a vodní plyn ve vyučování chemii. Trtílek J., Hofmann V.), Přírod. vědy škole, 1957, 7, № 2, 159—162 (чешск.)

Описан школьный опыт получения генераторного и водяного газа. Приведена схема прибора. Прибор пригоден также для демонстрации образования CO и CO_2 при горении угля и восстановления CO_2 углем. А. Б.

50349. **Школьные опыты в области парфюмерии. Полсен** (Class experiments in perfumery. Paulsen F. R.), School Sci. Rev., 1956, 38, № 134, 29—35 (англ.)

Автор рекомендует использовать в школьном преподавании химии практич. работы по составлению парфюмерных композиций. Приведены: классификация ингредиентов; перечни натуральных и синтетич. материалов; рецептуры 14 композиций (цветочного направления); методич. указания к проведению занятий. Ю. Вендельштейн

50350. **Ситовой анализ и химический анализ. Янг** (Size grading and analysis. Young R. S.), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 6, 326—328 (англ.)

Автор рекомендует проводить в общем практикуме по колич. анализу работу по отбору пробы, измельчению и ситовому анализу с сопоставлением распределения по фракциям и результатов хим. анализа фракций. Приведены подробные методич. указания. Д. Т.

50351. **Лабораторный опыт по хроматографии на бумаге (со статистической обработкой результатов). Кеннер, Шнейдер** (A laboratory experiment involving paper-chromatography and statistics. Kenner Charles T., Schneider Joan), Field and Lab., 1955, 23, № 3-4, 77—83 (англ.)

Описан опыт (анализ черных чернил), легко выполнимый в обычных условиях учебной лаборатории; продолжительность — 3 часа. Приведена методика статистич. обработки результатов (для учебных целей). Д. Т.

50352. **Возможности машинной документации в области органической химии. Штейдле** (Möglichkeiten der mechanischen Dokumentation in der organischen Chemie. Steidle W.), Pharmaz. Ind., 1957, 19, № 3, 88—93 (нем.)

Излагаются принципы разработанной системы кодирования структурных формул органич. соединений. Структуры расчленяются на стандартные составные блоки (циклы, углеродные цепи, функциональные группы и т. п.) и отмечается их взаимное расположение в структурах. На перфокарту записывают шифр формулы и зашифрованные данные о биологич. и фармакологич. активности соединения и о литературных источниках. Путем механич. сортировки перфокарт можно получить следующую информацию: 1) сведения о заданном соединении; 2) формулы всех соединений: а) содержащих заданную структурную группу, б) обладающих заданным видом активности, в) обладающих несколькими такими признаками. Г. Влэдуц

50353. **Документация литературных данных по физиологической химии на перфокартах. Гей, Кальбе, Шён, Штегеман** (Dekumentation physiologisch-chemischer Literatur auf Randlochkarten. Gey Karl Friedrich, Kalbe Hans, Schön Harald, Stegemann Hermann), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1955, 301, № 1/2, 70—77 (нем.; рез. англ.)

Предложен способ систематизации на перфокарте (П) с 192 отверстиями, расположенными в 2 ряда вдоль краев П. Сортировка П производится вручную (спицей). Способ проверен на практике. Е. Зарх

50354. **Система классификации и хранения научных материалов [по биохимии]. Пенц, Буши** (A classification and filing system for scientific reprints and references. Pentz E. Irene, Bushee Ralph), J. Chem. Educ., 1955, 32, № 12, 622—623 (англ.)

50355. **Британские учреждения по исследованиям и документации в области химии. Сьон** (Organismes de recherches et de documentation en Grande Bretagne dans le domaine de la chimie. Sion A.), Cahiers docum., 1955, 9, № 1, 1—3 (франц.)

Краткие справочные сведения. Д. Т.

50356 К. **Энциклопедия химических реакций. В 5-ти томах. Ред. Джейкобсон** (Encyclopedia of chemical reactions. 5 vol. Ed. Jacobson Carl Alfred. Reinhold, 1946—1953, vol. 1, 15 doll., vol. 2, 17.50 doll., vol. 3, 17.50 doll., vol. 4, 17.50 doll., vol. 5, 17.50 doll.) (англ.)

50357 К. **Химия. Для X класса. Изд. 8-е. Туркевич** (Chemia. Dla kl. 10. Wyd. 8. Turkiewicz Eugeniusz. Warszawa, Państw. Zakł. Wydawn. Szkoln., 1957, 95 s., il., 1,75 zł.) (польск.)

50358 Д. **Основные направления развития электрохимии водных растворов в 19 в. Будрейко Е. А.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т истории естествозн. и техн. АН СССР, М., 1957

См. также: Периодич. система 50657. Классификация, номенклатура: природные газы 51065; соединения типа морфина 51406; битуминозные сланцы 52131; горючие газы 52182; лаки и краски 52912. История: стеклоделие 50627; синтез тетрабензилсвинца (приоритет) 51320; сополимеризация с натур. каучуком 52654; лаки для струнных инструментов 52919. Конференции: научная фотография 50813; кокс 52157; каучук 52659; испытания каучука и резины 52677; кожев. произ-во 53371. Учебная лит-ра: неорг. химия 51007; 51008; орг. химия 51139; бетон 52083; пластмассы 52739; химия древесины и целлюлозы 53025; лесохим. произ-ва 53026. Справочные издания: Гмелин 51010; полимеры 52792; бум. произ-во 53027, 53028

НОВЫЕ ЖУРНАЛЫ

50359. **Tetrahedron. The International Journal of Organic Chemistry. (Тетраэдр. Международный журнал органической химии)**. London — New York — Paris, Pergamon press (англ., нем., франц.)

Журнал выходит с 1957 г., 4 номера в год. Подписная плата в год: общая — 6 ф. ст. или 17 долл., для индивидуальных подписчиков — 3 ф. ст. 10 шилл. или 9,80 долл. Журнал помещает оригинальные статьи по органич. химии из всех стран мира. Региональный редактор для СССР и стран Восточной Европы — акад. А. Н. Несмеянов, Москва, Б. Калужская 14, АН СССР. (Сокращенное название в РЖ — Tetrahedron). Д. Т.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

50360. **Статистическое обоснование закона диффузии. Моро** (Justification statistique de la loi de la diffusion. Moreau J. J.), Publs scient. et techn. Ministère air N. T., 1956, № 59, 9—15 (франц.)

50361. **Критическое рассмотрение основных определений, относящихся к диффузии. Сальвиньен** (Étude critique des définitions fondamentales relatives à la diffusion. Salvinien J.), Publs scient. et techn. Ministère air. N. T., 1956, № 59, 1—8 (франц.)

50362. **Определение коэффициентов диффузии с помощью меченых атомов. Кордье** (Détermination des coefficients de diffusion a l'aide des éléments marqués. Cordier S., m-lle), Publs scient. et techn. Ministère aif. N. T., 1956, № 59, 51—55. Discuss. 56 (франц.)

50363. **Вычисление коэффициента диффузии из результатов измерений диффузии при переменном режиме. Верпотт** (Calcul du coefficient de diffusion à partir de mesures de diffusion en régime variable. Vernotte Pierre), Publs scient. et techn. Ministère air N. T., 1956, № 59, 17—31. Discuss., 32 (франц.)

50364. **Современные аспекты изучения диэлектрических постоянных. Мандель** (Aspects récents de l'étude des constantes diélectiques. Mandel M.), Ind. chim. belge, 1957, **22**, № 1, 3—10 (франц.; рез. англ., нем., флам.)

50365. **Критическое изучение физико-химических применений диализа. Мариньян** (Étude critique des applications physico-chimiques de la dialyse. Marignan R.), Publs scient. et techn. Ministère air. N. T., 1956, № 59, 33—41 (франц.)

50366. **Об ошибке метода конечных разностей в l-мерных граничных задачах собственных значений. Фудзита** (On the error of the finite difference method in l-dimensional boundary value problems. Fujita Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 2, 160—169 (англ.)

См. также: Ин-т физ-хим. констант 50326

АТОМНОЕ ЯДРО

Редактор *Г. А. Соколик*

50367. **Кулоновское возбуждение. Хус** (Coulomb excitation. Huus Torben), Physica, 1956, **22**, № 11, 1027—1038 (англ.)

Доклад на Амстердамской конференции 1956 г. по ядерным р-циям. Производится полуклассич. рассмотрение кулоновского возбуждения ядер. Обсуждается зависимость квадрупольных моментов от A, а также эффективных моментов инерции от деформации ядер. Ю. Орлов

50368. **Коллективное движение в ядрах и эффективная масса нуклона. Блин-Стойл** (Collective nuclear motion and the effective mass of a nucleon. Blin-Stoyle R. J.), Nuclear Phys., 1956—1957, **2**, № 2, 169—172 (англ.)

Коллективная модель ядра, учитывающая вращательные уровни в ядре, приводит к выводу, что деформация ядра, вычисленная из энергии вращательных уровней, отличается от деформации, полученной из величин квадрупольных моментов ядра. Из эксперимента следует, что момент инерции деформированных ядер при большой деформации стремится к (1/2) J, где J — момент инерции жесткого ядра. Этот эффект насыщения иллюстрируется зависимостью энергии первого возбужденного ротационного уровня от атомного номера. По мнению автора, эффект можно объяснить, считая эффективную массу нуклона равной половине истинной массы. В. Струтиков

50369. **О нижних возбужденных состояниях J^{127}, возникающих при упругом рассеянии D,D-нейтронов. Хейман, Линдстрем, Нёйерт** (Über die untersten Anregungszustände von J^{127} bei der elastischen Streuung von D, D-Neutronen. Heymann H., Lindström G., Neuert H.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 11, 919—920 (нем.)

С помощью одноканального дискриминатора изучался спектр γ-квантов, возникающих при неупругом рассеянии нейтронов на J^{127}. Максимум при E 65 *кэв* связан, вероятно, с первым возбужденным уровнем J^{127}. Нейтроны получены из D — D-реакции. М. Шталь

50370. **Калориметрическое определение средних энергий β-спектров P^{32}, S^{35}, Cu^{64}, W^{185} и Au^{198}. Шиманская Н. С.**, Ж. эксперим. и теор. физики, 1956, **31**, № 3, 393—396

Калориметрическим методом исследованы энергии β-спектров P^{32}, S^{35}, Cu^{64}, W^{185} и Au^{198} с $T_{1/2}$ 14,30 дня; 87,1 дня; 12,8 дня; 73,2 дня и 2,69 дня соответственно. Были получены следующие значения E_{β} (в *кэв*): P^{32} 693 ± 22; S^{35} 52 ± 3, Cu^{64} 213 ± 12, W^{185} 144 ± 7, Au^{198} 317 ± 5. Приведены схемы распада всех исследованных изотопов. Е. Ицкевич

50371. **Ориентирование ядер Co^{58}. Гриффинг, Уитли** (Nuclear alignment of Co^{58}. Griffing David F., Wheatley J. C.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 389—398 (англ.)

Методом адиабатич. размагничивания ориентировались ядра Co^{58}. Измерялась интенсивность γ-линий с E 0,805 и 1,6 *Мэв* под тремя фиксированными углами по отношению к оси кристалла в зависимости от парамагнитной восприимчивости. Установлено, что γ-излучение с E 1,6 *Мэв* является квадрупольным. Установлена зависимость парамагнитной восприимчивости от T. Из резюме авторов

50372. **Свойства низколежащих уровней Mg^{25}. Гов, Бартоломью, Пол, Литерленд** (Properties of low lying levels in Mg^{25}. Gove H. E., Bartholomew G. A., Paul E. B., Litherland A. E.), Nuclear Phys., 1956—1957, **2**, № 2, 132—146 (англ.)

С помощью люминесцентного спектрометра изучалась р-ция Mg^{25} $(p, p'\gamma)$ Mg^{25} и β^--распад Na^{25} с $T_{1/2}$ 60 сек. Изучены первые четыре возбужденные состояния Mg^{25} с E 0,58; 0,98; 1,61 и 1,96 *Мэв*. Распад из состояния 0,98 *Мэв* происходит на уровень 0,58 *Мэв* или в основное состояние путем испускания γ-лучей. Рас-

чад из состояния 1,61 с большой вероятностью идет на основной уровень. Распад из состояния с E 1,96 *Мэв* идет на уровни 0,98 и 0,58 *Мэв* или на основной уровень. Уровни Mg^{25} с E 0,98 и 1,61 *Мэв*, образуются в результате β^--переходов. Na^{25} получен облучением Mg^{25} протонами. Наряду с Na^{25} были идентифицированы следующие активности: Na^{24} и Ne^{23} с $T\frac{1}{2}$ 15 час. и 40 сек. соответственно. Из резюме авторов

50373. Мгновенное γ-излучение при спонтанном делении Cf^{252}. Смит, Филдс, Фридман (Prompt gamma rays accomping the spontaneous fission of Cf^{252}. Smith A. B., Fields P. R., Friedman A. M.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 3, 699—702 (англ.)

С помощью люминесцентных спектрометров исследовался спектр γ-излучения при спонтанном делении Cf^{252}. Спектр γ-лучей простирается до ~ 7 *Мэв* и монотонно падает с увеличением энергии γ-квантов. В мягкой части до 300 *кэв* спектр имеет максимум и резко падает с уменьшением энергии γ-квантов. Наблюдается линия 60 *кэв*. Б. Лёвин

50374. Эффективные сечения тяжелых изотопов Pu на нейтронах реактора. Филдс, Пайл, Инграм, Даймонд, Студьер, Маннинг (Pile neutron cross sections of the heavier plutonium isotopes. Fields P. R., Pyle G. L., Inghram M. G., Diamond H., Studier M. H., Manning W. M.), Nuclear Sci. and Engng, 1956, **1**, № 1, 62—67 (англ.)

Масс-спектроскопическим методом измерены эффективные нейтронные сечения захвата изотопов Pu^{240}, Pu^{241}, Pu^{242}, Pu^{243}, Pu^{244}.

50375. Амстердамская конференция по ядерным реакциям. Общее введение. Бете (Amsterdam nuclear reactions conference. General introduction. Bethe H. A.), Physica, 1956, **22**, № 11, 941—951 (англ.)

Обзор, посвященный анализу различных аспектов теории ядра. Автор подчеркивает различие между легкими и более тяжелыми ядрами. Р-ции на легких ядрах хорошо описываются оболочечной моделью, в то время как для описания р-ций на тяжелых ядрах в основном справедлива статистич. теория. Подробно рассмотрен комплексный ядерный потенциал, дающий хорошее согласие с экспериментом. Обсуждаются процессы, идущие на поверхности ядра, в частности р-ции срыва. Выяснено, что для этих процессов волновая функция частицы существенно зависит от граничных условий на поверхности. Подчеркнуто значение изучения ядерной поверхности. Обсуждаются выводы из коллективной модели Бора и Моттельсона. По мнению автора, статистич. теория дает наилучшее описание ядерных р-ций в области от 1 до 50 *Мэв*. Г. Соколик

50376. Деление [ядер]. Уилер (Fission. Wheeler John A.), Physica, 1956, **22**, № 11, 1103—1114 (англ.)

Обзорный доклад по физике деления на Амстердамской конференции по ядерным р-циям 1956 г. Рассматриваются три основных вопроса: ширина деления, концепция каналов деления и асимметрия деления. Основным предположением является гипотеза о существовании «переходного» ядра и влияние его структуры на деление. Дискретность состояний в «переходном» ядре позволяет объяснить колебания ширины деления для различных ядер и ее немонотонный ход с энергией нейтрона. Свойства симметрии «переходного» ядра влияют на симметрию деления. В зависимости от четности и момента налетающей частицы некоторые из каналов деления могут оказаться закрытыми, хотя они и доступны энергетически. С точки зрения свойств симметрии «переходного» ядра делается попытка объяснить результаты опытов Даффилда, обнаружившего немонотонную зависимость отношения сечения симметричного деления к сечению асимметричного деления от энергии γ-квантов. Обсуждается попытка объяснить асимметрию деления с точки зрения статистич. модели ядра. В. Струтиков

50377. (*d*, *p*)-Реакции Kr^{78} и Kr^{80}. Блейс, Уотсон ((*d*, *p*) reactions with Kr^{78} and Kr^{80}. Blais N. C., Watson W. W.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 1, 202—204 (англ.)

Изучались (*d*, *p*)-р-ции на трех образцах Kr, имеющих состав (в %): 1) Kr^{78} 45, Kr^{80} 51 и Kr^{82} 3,8; 2) Kr^{78} 28, Kr^{80} 65 и Kr^{82} 6,3; 3) Kr^{78} 14,2, Kr^{80} 69,8 и Kr^{82} 14,4. Значения энергии р-ции Q для р-ции, в результате которой образуется Kr^{79} в основном и первом возбужденном состояниях, равны $5{,}98\pm0{,}05$ и $5{,}52\pm0{,}05$ *Мэв* соответственно. Значение Q, отвечающее образованию Kr^{81} в основном состоянии, ориентировочно найдено равным $5{,}63\pm0{,}1$ *Мэв*. Массы Kr^{79} и Kr^{81} равны $78{,}94530\pm11$ и $80{,}94249\pm14$ ат. ед. массы соответственно. Резюме авторов

50378. Эксперименты по реакциям срыва и вырывания. Холт (Stripping and pick-up reactions-experimental. Holt J. R.), Physica, 1956, **22**, № 1, 1069—1078 (англ.)

Обзорная статья. Обсуждаются работы по изучению р-ций (*d*, *p*) и (*d*, *n*). Наиболее подробно были исследованы легкие ядра. Получено много сведений об угловых распределениях, из которых можно определить спины и четности состояний конечных ядер при условии, что значение радиуса ядра выбрано правильно. Измеряя сечения процессов срыва для различных уровней одного и того же ядра, можно получить сведения о приведенных ширинах возбужденных состояний конечных ядер. Обсуждается гипотеза зарядной инвариантности. Ф. Тихомиров

50379. Реакции захвата. Эндт (Capture reactions. Endt P. M.), Physica. 1956, **22**, № 11, 1062—1068 (англ.)

Обзорная статья. Р-ции захвата рассматриваются с точки зрения их использования в ядерной спектроскопии. Подробно обсуждается использование р-ций захвата нейтронов при исследовании состояний промежуточного ядра. Обсуждаются (*p*, γ)-, (*p*, *p*γ)- и (*p*, α)-р-ции. Ф. Тихомиров

АТОМ

Редактор *Н. М. Яшин*

50380. Распределения угловых моментов в модели атома по Томасу — Ферми — Дираку. Олифант (Angular momentum distributions in the Thomas — Fermi — Dirac model of the atom. Oliphant Thomas A., Jr), Phys. Rev., 1956, **104**, № 4, 954—958 (англ.)

Автор вычисляет среднее число электронов $\nu(Z, l)$ с угловыми моментами l по модели Томаса — Ферми — Дирака. При этом используется метод, развитый ранее (Jensen J. H. D., Luttinger J. M., Phys. Rev., 1952, **86**, 907). Расчет проведен для разных зависимостей $L(l)$: 1) в предположении Иенсена и Латтингера, 2) Ферми и 3) в предположении автора $L(l)=[l(l+1)]^{1/2}$ для *s*, *p*, *d* и *f* электронов. Сравнение результатов расчета с эксперим. данными показывает, что зависимость $L(l)$, предложенная автором, дает несколько лучшее согласие. Расчеты показывают, что обменные эффекты играют заметную роль. Т. Ребане

50381. Транспозиционная матрица и 3*nj*-символ в теории сложных спектров. Левинсон И. Б., Ванагас В. В., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 1, 10—20

Рассматривается матрица преобразования, связывающая волновые функции системы одинаковых частиц

(построенные в одноконфигурационном приближении при полном разделении переменных) при различных способах связывания угловых моментов отдельных состояний. В случае, когда способы связи отличаются транспозицией двух моментов, все такие матрицы сводятся к $3nj$-символу, являющемуся обобщением известных $6j$-, $9j$- и $12j$-символов. Установлены основные правила алгебры $3nj$-символов и приведены некоторые ф-лы суммирования. Вводится понятие о $3nj$-символе 2-го порядка. Т. Ребане

50382. Расчет электронного сродства щелочных атомов и энергии ионизации атома Са. Сас (Calculation of the electron affinity of alkali atoms and of the ionisation energy of the Ca atom. Szász L.), Acta phys. Acad. Sci. hung 1956, **6**, № 2, 307—317 (англ.; рез. русск.)

Вариационным методом в рамках двухэлектронного приближения произведен расчет электронного сродства атомов Li, Na, K, Rb, Cs и энергии ионизации атома Са. Эффективный потенциал валентного s-электрона, находящегося в поле ядра и остова сильносвязанных электронов замкнутых оболочек, берется в форме, предложенной Гельманом. Энергия отрицательных ионов Li^-, Na^-, K^-, Rb^-, Cs^- и атома Са и величина электронного сродства ионов находятся путем вариационного решения двухэлектронной задачи с гамильтонианом $H = -{}^1/_2(\Delta_1 + \Delta_2) - Z({}^1/r_1 + 1/r_2) + A[\exp(-2\varkappa r_1)/r_1 + \exp(-2\varkappa r_2)/r_2] + {}^1/r_{12}$, где $r_{12} = |r_1 - r_2|$. Из расчета в 1-м приближении следует, что отрицательные ионы неустойчивы. Во 2-м приближении пробные функции взяты в виде: $\psi_2 = \exp[-\gamma(r_1 + r_2)]\cdot[1 + cr_{12}]$; γ и c — вариационные параметры. Отрицательные ионы оказываются устойчивыми с энергией электронного сродства порядка $\varepsilon \approx 0,45$. Для ионов Na^- и K^- производилась оценка энергии в 3-м приближении с пробными функциями типа $\psi_3 = \exp(-\gamma_1 r_1 - \gamma_2 r_2) + \exp(-\gamma_2 r_1 - \gamma_1 r_2)$. Оказывается, что энергия иона по отношению к значению, найденному во 2-м приближении, уменьшается на величину 0,090 *эв* для Na^- и 0,055 *эв* для K^-. Полученные результаты сравниваются с эксперим. данными и со значениями, рассчитанными другими авторами. Величина 1-го ионизационного потенциала Са отличается от эксперим. значения на 5,7%. Величины электронного сродства щел. металлов согласуются со значениями, полученными с другими пробными функциями лишь по порядку величины. Д. Гречухин

50383. Коэффициенты непрерывного поглощения отрицательных ионов водорода и лития. Гелтман (Continuous absorption coefficient of the hydrogen and lithium negative ions. Geltman Sydney), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 346—350 (англ.)

Вычислены коэф. непрерывного поглощения отрицательных ионов H^- и Li^- в приближении одноэлектронных функций. Используется матричный элемент длины диполя. Одноэлектронные функции получены в аналитич. виде решением радиального ур-ния Шредингера с потенциалом $V = 1/r_0 - 1/r$ при $r \leqslant r_0$ и $V = 0$ при $r > r_0$. Постоянная r_0 подбирается так, чтобы получить эксперим. значение энергии связи отрицательного иона. Автор считает, что указанный метод обеспечивает наиболее правильное поведение радиальной функции в важной области больших r. В случае H^- полученный результат лежит между кривыми непрерывного поглощения, вычисленными с помощью значительно более точных 11-параметрич. функций, по ф-лам длины и скорости диполя (ближе к последней), и в пределах ошибок измерений совпадает с эксперим. кривой. Показано, что вычисленная волновая функция связанного состояния H^- близка к вариационной функции типа $\exp(-ar)$ при $r \leqslant r_{0v}$ и $r^{-1}\exp(-br)$ при $r \geqslant r_{0v}$. Л. Вайнштейн

50384. Математическое представление периодической системы химических элементов. Марсон, Цукки (Rappresentazione matematica del sistema periodico degli elementi chimici. Marson L. M., Zucchi U.), Chimica, 1955, **31**, № 10, 369—374 (итал.; рез. англ.)

Атомные номера инертных газов рассматриваются как значения некоторой функции номера периода. Предложенное ур-ние может быть распространено на всю периодическую систему введением орбитальных квантовых чисел последних заполненных оболочек. Из резюме авторов

50385. Метод молекулярного пучка и его применение для измерения степени поляризации резонансной флуоресценции натрия. Эрмиш, Зейверт (Die Molekularstrahlmethode und ihre Anwendung bei der Messung des Polarisationsgrades der Natriumresonanzfluoreszenz. Ermisch W., Seiwert R.), Exptl. Techn. Phys., 1956, **4**, № 3, 97—100 (нем.)

Для D-линий Na в исчезающе слабом магнитном поле измерена степень поляризации резонансной флуоресценции, которая равна 12,84±0,28% при теоретически ожидаемом значении 13,59%. Измерения в магнитном поле также дали результаты, согласующиеся с теоретич. предсказаниями. Обсуждены возможности метода мол. (атомного) пучка и границы его применимости. Н. Суходрев

50386. Влияние состава газа на интенсивности спектральных линий при термическом возбуждении. Семенова О. П., Дуркина А. В., Оптика и спектроскопия, 1957, **2**, № 1, 34—42

Теоретически рассмотрено влияние состава газовой смеси на интенсивность спектральных линий, излучаемых отдельными ее компонентами при термич. возбуждении спектра. Процессы реабсорбции во внимание не принимались. Установлено, что функции термич. возбуждения спектральных линий примесей газовой смеси очень сильно зависят от состава и отличаются от известных функций термич. возбуждения, полученных без учета зависимости. В зависимости от состава газовой смеси функции термич. возбуждения могут иметь несколько максимумов. На примере поведения интенсивностей спектральных линий Na 5890 и 6161 и Cu 5105 и 5153 А в шлаке т-р установлено, что 1) интенсивности спектральных линий примесей в области $T \ll T_m$ (T_m — т-ра, обеспечивающая максим. интенсивность спектральных линий) не зависят от состава газа; 2) при приближении T к T_m на интенсивности спектральных линий может сказаться состав газа, и при $T > T_m$ наблюдается резкое влияние состава газовой смеси; 3) интенсивности спектральных линий основной компоненты газа не зависят от состава газа. К. Петров

50387. Влияние столкновений на заполнение состояний сверхтонкой структуры в водороде. Перселл, Филд (Influence of collisions upon population of hyperfine states in hydrogen. Purcell Edward M., Field George B.), Astrophys. J., 1956, **124**, № 3, 542—549 (англ.)

Рассмотрен процесс соударения двух атомов H, приводящий к изменению их спинового состояния, и роль этого процесса в установлении равновесного распределения по состояниям сверхтонкой структуры. Населенность этих уровней описывается в терминах эффективной спиновой т-ры T_S, определяемой соотношением $n_{F=1}/n_{F=0} = 3\exp(-\hbar\omega/kT_S)$, $\hbar\omega$ — расщепление уровней. При соударении двух свободных атомов H, первоначально находившихся в состояниях (F_1, m_1) и $(F_2\, m_2)$ соответственно, происходит образование квазимолекулы водорода. Начальное состояние системы является суперпозицией синглетного и триплетного электронных

состояний При развале системы на два свободных атома фаза суперпозиции состояний s и t сдвигается на величину $\Phi_{ts} = \int [(V_t - V_s)/\hbar]\, dt$, обусловленную спиновым обменом электроном в триплетном и синглетном состояниях квазимолекулы. (V_t, V_s — адиабатич. потенциалы взаимодействия в соответствующих состояниях). Отсюда для вероятности перехода $(F = 1) \rightarrow (F = 0)$ атома Н при соударении с другим атомом, спиновое состояние которого не фиксируется, следует $W_{1\rightarrow 0} = (^1/_4)\, [\sin^2(\Phi_{ts}/2)]$. Для расчета величины сечения спинового обмена вводится понятие сильного соударения — соударения, при котором $\Phi_{ts} \gg 1$. В этом случае $W_{1\rightarrow 0} = (^1/_4)\, [\sin^2(\Phi_{ts}/2)] = {}^1/_8$. Для обратного процесса $W_{0\rightarrow 1}$ из принципа детального равновесия следует $W_{0\rightarrow 1} = {}^3/_8 \exp(-\hbar\omega/kT_K)$, где T_K — кинетич. т-ра газа. Оценка сечения «спинового обмена» в сильном соударении проводится в рамках классич. механики с использованием адиабатич. потенциала межатомного взаимодействия. Поскольку в триплетном состоянии атомы отталкиваются, то в расчете предполагается, что весь сдвиг фазы обусловлен взаимодействием V_s в синглетном состоянии. Усредненное по максвелловскому распределению скоростей сечение сильного соударения $\bar{\sigma}$ протабулировано для значений T_K в интервале от 1 до 10 000°K. Из расчета следует, что с ростом T_K сечение $\bar{\sigma}$ падает примерно, как $T_K^{-0,27}$. Отмечается, что при т-рах $T_K \leqslant 10°$ K расчет следует проводить в рамках квантовой механики, а при $T_K \geqslant 1000°$ K расчет с учетом лишь сильных соударений становится некорректным. Д. Гречухин

50388. Сверхтонкая структура метастабильного атома дейтерия. Рейк, Хеберле, Куш (Hyperfine structure of the metastable deuterium atom. Reich Haskell A., Heberle Juergen W., Kusch P.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 6, 1585—1592 (англ.)

Методом магнитного резонанса в атомном пучке измерено сверхтонкое расщепление $\Delta\nu\,(2S;\, \mathrm{D})$ метастабильного $2^2S_{1/2}$-состояния атома D. Получено $\Delta\nu\,(2S;\, \mathrm{D}) = 40\,924{,}439 \pm 0{,}020$ *кгц*. Отношение $\Delta\nu\,(2S;\, \mathrm{D})/\Delta\nu\,(1S;\, \mathrm{D}) = R_{\text{эксп}}(\mathrm{D}) = {}^1/_8\,(1{,}0000342 \pm 0{,}0000006)$, где для $\Delta\nu\,(1S;\, \mathrm{D})$ взята величина, определенная ранее (РЖХим, 1956, 57187). Поскольку $R_{\text{теор}} = {}^1/_8\,(1{,}0000333)$, то разность для дейтерия равна $\Delta R\,(\mathrm{D}) = R_{\text{эксп}} - R_{\text{теор}} = 1/8\,(9 \pm 6)\cdot 10^{-7}$. Сравнение $R_{\text{эксп}}(\mathrm{D})$ с величиной $R_{\text{эксп}}(\mathrm{H})$ подтверждает в пределах эксперим. ошибки вывод теории, что $R\,(\mathrm{D}) = R\,(\mathrm{H})$. Н. Яшин

50389. Тонкая структура и лэмбовский сдвиг уровня $2S_{1/2}$ линии T_α трития λ 6560 А. Киреев П. С., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1, 41—44

Изучена тонкая структура и лэмбовский сдвиг уровня $2S_{1/2}$ линии T_α трития при помощи эталона Фабри — Перо. Спектр трития возбуждался в разрядной трубке с холодными электродами при охлаждении трубки жидким азотом. С этой же трубкой было измерено изотопич. смещение между линиями H_α и T_α. Линия T_α состоит из трех комплексов, каждый из которых представляет группу неразрешенных компонент. Смещение терма $2S_{1/2}$ вычисляется из сравнения измеренных расстояний между центрами тяжести комплексов с теоретич. величинами. Получено, что смещение терма $2S_{1/2}$ лежит в пределах 0,033—0,039 *см*$^{-1}$. Для величины изотопич. смещения между линиями H_α и T_α получена величина $\nu = (5{,}5305 \pm 0{,}0025)$ *см*$^{-1}$, что на 0,006 *см*$^{-1}$ больше теоретич. величины. Сравнение измеренных интегральных интенсивностей комплексов с вычесленными на основании теории Дирака показало, что интенсивности компонент тонкой структуры e, d и g, f увеличены по сравнению с теорией. Делается вывод, что теоретич. данные относительно интенсивностей компонент тонкой структуры неверны. Ю. Донцов

См. также: Расчет многоэлектронных систем 50390, 50394

МОЛЕКУЛА. ХИМИЧЕСКАЯ СВЯЗЬ

Редакторы *М. Е. Дяткина, А. А. Мальцев, Е. М. Попов*

50390. Современное состояние квантовой химии. Лёвдин (Present situation of quantum chemistry. Löwdin Per-Olov), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 1, 55—68 (англ.)

Обзор. Библ. 28 назв.

50391. Ковалентные химические связи в освещении квантовой механики. Лёвдин (Den kovalenta kemiska bindningen i kvantmekanisk belysning. Löwdin Per-Olov), Elementa, 1957, **40**, № 1, 9—24 (шведск.)

50392. 1s-орбиты как базисные функции для молекулярных расчетов. Парр (1s orbitals as base functions for molecular calculations. Parr Robert G.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 428 (англ.)

Водородоподобные 1s-функции, эффективные заряды которых принимают всевозможные значения, а центры которых пробегают все точки пространства, образуют полную систему функций. Любую волновую функцию можно представить в виде разложения по этой системе функций. Линейная комбинация двух 1s-функций с разными эффективными зарядами, отнесенных к одному центру, хорошо аппроксимирует водородоподобную 2s-функцию, а линейная комбинация двух 1s-функций с одинаковыми эффективными зарядами, отнесенных к разным центрам — водородоподобную 2p-функцию. Т. Ребане

50393. Вывод теоремы вириала из обобщенной теоремы Гельмана — Фейнмана. Фрост, Лайкос (Derivation of the virial theorem from the generalized Hellmann — Feynman theorem. Frost Arthur A., Lykos Peter G.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1299—1300 (англ.)

Дается вывод теоремы вириала для двухатомной молекулы: $T + E + R(dE/dR) = 0$ из соотношения $\partial E/\partial\lambda = \langle\partial H/\partial\lambda\rangle$. Параметр λ вводится в H в виде коэф. при кинетич. энергии. С другой стороны, $\partial E/\partial\lambda$ может быть вычислено путем введения λ в виде масштабного множителя при координатах. Искомый результат получается приравниванием этих двух выражений. Л. Вайнштейн

50394. К теории малых возмущений. Далгарно, Стюарт (On the perturbation theory of small disturbances. Dalgarno A., Stewart A. L.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A238**, № 1213, 269—275 (англ.)

При анализе основ теории возмущений найдено, что для вычисления $(2s + 1)$-й поправки к энергии доста точно знать поправки к волновой функции не выше s-го порядка, так что случаи, в которых найдена первая поправка к волновой функции и вторая поправка к энергии, могут быть дополнены вычислением третьей поправки к энергии. Для нахождения первых поправок к энергии даются ф-лы: $\varepsilon_0 = E_0$; $\varepsilon_1 = (0\,|\,h\,|\,0)$; $\varepsilon_2 = (0|\,hf_1|\,0)$, $\varepsilon_3 = (0|\,f_1\,(h - \varepsilon_1)\,f_1|0)$; $\varepsilon_4 = (0|f_1\,(h - \varepsilon_2) f_2|0) - \varepsilon_2\,\{(0\,|\,f_1^2\,|\,0) + (0\,|\,f_2\,|\,0)\}$; $\varepsilon_5 = (0\,|\,f_2\,(h - \varepsilon_1)\,f_2\,|\,0) - 2\varepsilon_2\,(0\,|\,f_1 f_2\,|\,0) - \varepsilon_3\,\{(0\,|\,f_1^2\,|\,0) + 2\,(0\,|\,f_2\,|\,0)\}$ ($\varepsilon_n = n$-я поправка к энергии; h — оператор возмущения; функция f_n выражается через функцию нулевого приближения

ψ_0 и поправку n-го порядка к собственной функции F_n: $F_n = f_n\psi_0$). В случае кулоновского взаимодействия теорема вириала выполняется во всех приближениях теории возмущений. Это позволяет, наряду с полной энергией, вычислять значения кинетич. и потенциальной энергии в $(2s+1)$-м приближении, когда известна волновая функция s-го приближения. На основании обобщенного правила суммирования выводятся ф-лы для вычисления поправок к диагональным элементам оператора произвольной динамич. переменной L. В частности, для нахождения поправки второго приближения к диагональному элементу оператора L достаточно знать функции F и g, удовлетворяющие ур-ниям: $2\nabla F\nabla\psi_0 + \psi_0\Delta F = h\psi_0 - (0|h|0)\psi_0$, $2\nabla g\nabla\psi_0 + \psi_0\Delta g = L\psi_0 - (0|L|0)\psi_0$; $(0|g|0) = 0$. Т. Ребане

50395. Резонансные силы на больших расстояниях. Далгарно, Линн (Resonance forces at large separations. Dalgarno A., Lynn N.), Proc. Phys. Soc., 1956, **A69**, № 11, 821—829 (англ.)

Предложен метод расчета энергии гомонуклеарных молекул при больших межъядерных расстояниях. Используется теория возмущений в форме, изложенной ранее (см. пред. реф.). Метод применяется для расчета энергии состояний $1s\sigma_g$ и $2p\sigma_u$ иона H_2^+ и состояний $^1\Sigma_g$ и $^3\Sigma_u$ молекулы H_2. Результаты при больших R хорошо согласуются с результатами точного расчета (РЖХим, 1955, 33804). Без учета тождества протонов в H_2^+ результаты заметно отклоняются от точных значений. Вычислены также потенциальные кривые для состояний $^1\Sigma_g$ и $^3\Sigma_u$ молекулы H_2. Предлагается полуэмпирич. модификация метода для достижения согласия с опытом при малых межъядерных расстояниях. Т. Ребане

50396. Расчет свойств состояний $1s\sigma$ и $2p\sigma$ молекулы HeH^{2+} по методу теории возмущений. Далгарно, Стюарт (A perturbation calculation of properties of the $1s\sigma$ and $2p\sigma$ states HeH^{2+}. Dalgarno A., Stewart A. L.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A238**, № 1213, 276—285 (англ.)

По методу теории возмущений произведен расчет молекулы HeH^{2+} в состояниях $1s\sigma$ и $2p\sigma$ при больших межъядерных расстояниях. В качестве волновой функции нулевого приближения берется $1s$-функция атома с зарядом ядра ξ, а в качестве возмущения — потенциал ядра с зарядом ξ', расположенного на расстоянии R от ядра ξ. Для состояния $1s\sigma$ $\xi = 1$, $\xi' = 2$, а для состояния $2p\sigma$, $\xi = 2$, $\xi' = 1$. Возмущающий потенциал аппроксимируется ф-лой $V_p = 2\xi'(\xi - 1)/R - 2\xi'\sum_{n=1}^{\infty} r^n R^{-n-1} P_n(\cos\theta)$. При использовании метода, изложенного ранее (пред. реф.), вычислены полная, кинетич. и потенциальная энергия в пятом приближении, дипольные моменты в третьем приближении и квадрупольные моменты — во втором приближении для R от 1,0 до 5,0 a_0 (через 0,5 a_0). Для состояния $1s\sigma$ результаты при $R > 3a_0$ (а для состояния $2p\sigma$ при $R > 7a_0$) практически совпадают с результатами, полученными с точными волновыми функциями (РЖХим, 1955, 8987, 1956, 60712). При меньших значениях R (для $1s\sigma$ при $R > 1{,}5a_0$, а для состояния $2p\sigma$ при $R > 4a_0$) результаты более точны, чем получаемые с приближенными вариационными волновыми функциями (РЖХим, 1957, 14351). Ошибка, обусловленная применением теории возмущений, сравнима с ошибкой, происходящей от использования приведенного выше приближенного выражения для возмущающего потенциала. Т. Ребане

50397. О степени ионности состояния кремний — кислород в кварце. Шадури Р. С., Тр. Ин-та физ. АН ГрузССР, 1956, **4**, 219—259

Рассматривается вопрос о соотношении ковалентной и ионной долей связи Si — O в кварце. Отношение коэф. при ковалентной и ионной частях волновой функции $U\psi_a(1)\psi_a(2) + V\psi_b(1)\psi_b(2) + W(\psi_a(1)\psi_b(2) + \psi_b(1)\psi_a(2)$ определяется из вариационного принципа с эффективными зарядами ядер 4,15 для Si и 4,55 для O. Из условия минимума энергии найдено $u:w = 0{,}1032$ и $v:w = 0{,}7463$. Т. Ребане

50398. О методе Моффитта «Атомы в молекулах». Оно (MoffittのAttoms in Moleculesの方法の吟味について・小野公男), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, 1956, **11**, № 7, 308—310 (японск.)

Изложение основных идей и анализ метода.

50399. Исправление: Лайкос, Парр «О π-электронном приближении и о его возможном уточнении» (Erratum: Lykos P. G. Parr R. G.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1301 (англ.)

К РЖХим, 1957, 7153. Т. Ребане

50400. О структуре индено-(2,1-α)-флуорена. Шальве, Пельтье (Note sur la structure de l'indéno [2,1-α] fluorène. Chalvet Odilon, Peltier Jean), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1667—1668 (франц.)

Произведен расчет основного и первого возбужденного состояний молекулы индено-(2,1-α)-флуорена по методам валентных схем и МО. Согласно данным расчетов π-связи в крайних бензольных ядрах делокализованы; преимущественная локализация остальных π-связей в молекуле соответствует ортохиноидной структуре центрального бензольного ядра. Из приведенных мол. диаграмм метода МО видно, что атомы 11 и 12 имеют максим. индексы свободной валентности (f(макс.)), причем значение f(макс.) для первого возбужденного состояния = 0,653 больше, чем для основного [f(макс) = 0,582]. При переходе из основного в первое возбужденное состояние происходит заметное перераспределение π-электронной плотности. По мнению авторов, повышением величины f(макс.) при электронном возбуждении молекулы обусловлена реакция фотоокисления.

М. Адамов

50401. Влияние поля и индуктивного эффекта на основность аминов. Холл (Field and inductive effects on the base strengths of amines. Hall H. K., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2570—2572 (англ.)

Сравниваются значения pK_a для двух рядов соединений: 1) $CH_2CH_2NHCH_2CH_2X$ (цикл), где X — CH_2, NH, NH_2^+, O, S, $NCOCH_3$ и $NCOC_6H_5$; 2) NH_2—CH_2—CH_2—XH, где X — CH_2, NH, NH_2^+, O, S, $NCOCH_3$, $NCOC_6H_5$, $NCOOC_2H_5$ и n-NSO_2—$C_6H_5CH_3$. Найдено, что график зависимости pK_a (циклич. амины)/pK_a (ациклич. амины) представляет собой прямую линию с наклоном + 2,33 (выпадает точка, соответствующая диаммониевому иону). Наклон соответствующей прямой для производных бициклооктана равен всего — 0,50. Большее влияние заместителя в случае циклич. аминов приписывается непосредственному воздействию его поля, которое у ациклич. аминов из-за большего отделения группы X слабее. Прямые линии получаются также при составлении графика зависимости pK_a от электроотрицательности групп и значений мета-σ-констант Гамметта для группы X. Из графика зависимости pK от электроотрицательности определены значения электроотрицательностей групп CH_3CON (3,6), C_6H_5CON (3,7), $C_6H_5SO_2N$ (3,8), C_2H_5OCON (3,5) и O=N—N (4,0). В. Алексанян

50402. Теоретическое исследование реакционной способности бензиминазола. Браун, Хефферман (A theoretical investigation of the chemical

reactivity of benziminazole. Brown R. D., Heffernan M. L.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4288—4291 (англ.)

По методу МО с использованием введенных ранее упрощающих предположений (РЖХим, 1955, 13365, 1956, 45997) произведен расчет распределения π-электронной плотности, энергии локализации для электрофильного, нуклеофильного и гомолитич. замещения и индексов свободных валентностей для нейтральной молекулы (I), катиона (II) и аниона (III) бензиминазола; вычисления производились для разных значений параметра h, являющегося мерой электроотрицательности азота (0,5 для **I**, 1—2 для **II**,—1 для **III**). Согласно вычисленным распределениям плотности π-электронов, электрофильные заместители в **I** ориентируются в положение 5, в **II** — в положение 4, в **III** — в положение 2. Сопоставление с опытом показывает, что электрофильное замещение в кислой среде происходит в непротонированных молекулах **I**, содержащихся в небольшой равновесной конц-ии. Предсказания о местах электрофильной атаки, основанные на вычисленных значениях энергии локализации, не согласуются с предсказаниями, сделанными на основе вычисленного распределения плотности π-электронов, что объясняется пересечением потенциальных кривых. В случае нуклеофильных заместителей, предсказания, основанные на энергиях локализации, согласуются с основанными на распределении плотности π-электронов. В этом случае, наибольшей реакционной способностью обладает в **I** и в **II** положение 2, а в **III** — положение 4. По отношению к атаке свободным радикалом, вычисленные энергии локализации и индексы свободных валентностей в согласии друг с другом предсказывают в качестве места атаки в **I** положение 4.

Т. Ребане

50403. Теория замещения в сопряженных молекулах. Фукуи, Йонедзава, Нагата (Theory of substitution in conjugated molecules. Fukui Kenichi, Yonezawa Teijiro, Nagata Chikayoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1954, **27**, № 7, 423—427 (англ.)

Предложена теория замещения в сопряженной системе с раздельным рассмотрением σ и π-частей общей энергии. Показано, что σ-части энергии системы в ходе р-ции $AX + B \rightarrow AB + X$ имеют максимум, совпадающий с энергией переходного состояния для случая, когда $X = B$. Для простоты рассуждений принимается, что это совпадение имеет место и для $X \neq B$. Одна из мол. орбит, ψ^h, образующихся в результате взаимодействия в переходном состоянии [AX, B], способна к сопряжению с π-электронами и названа псевдо-π-орбитой. В зависимости от того, сколько электронов находится на этой орбите (0,1 или 2), р-ция замещения идет по электрофильному, радикальному или нуклеофильному механизму. Взаимодействие этой орбиты с π-орбитами сопряженной системы определяет π-часть общей энергии. Дано выражение, определяющее значение параметра Δq_h, представляющего собой разность между плотностью электронов в BX в переходном состоянии и числом электронов на орбите ψ_h. Величина Δq_h всегда положительна для р-ций, идущих по электрофильному механизму и отрицательна для р-ций, идущих по нуклеофильному механизму. Далее авторы показывают, каким образом из полученных ими выражений могут быть выведены так называемые граничные электронные орбиты (РЖХим, 1956, 64195), определяющие, согласно предложенной ранее «граничной» электронной теории, реакционную способность различных центров молекулы.

В. Алексанян

50404. Заместители и их реакционные способности. Теоретические исследования постоянных амметта с точки зрения метода молекулярных орбит. Цурута, Фуэно (置換基と反應性・ハメット則に對する分子軌道論 的 考察. 鶴田禎二, 笛野高之), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, 11, № 12, 34—42 (японск.)

Обзор. Библ. 34 назв.

50405. Внутримолекулярные силы сцепления Ван-дер-Ваальса — Лондона в бутадиене и бензоле. Спиннер (Intramolecular van der Waals — London cohesions in butadiene and benzene. Spinner E.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 504—505 (англ.)

Автор предполагает существование взаимодействия между одинаковыми связями (или электронными парами) внутри молекулы, аналогичного взаимодействию между осциллирующими мол. диполями. Это особенно существенно для молекул, содержащих сильно поляризуемые π-электроны, и объясняет многие эффекты, обычно связываемые с делокализацией π-электронов. Энергия, обусловленная взаимодействием продольных осцилляций π-электронов, U_0(прод.) получается при вычислении $q = (2\alpha/R^3)$ из наблюдаемых в спектрах частот поглощения. Для бутадиена при сравнении с 2 молекулами этилена U_0(прод.) = —2,7 *ккал/моль*. Для бензола U_0(прод.) = = —28 *ккал/моль*, т. е. составляет значительную часть энергии стабилизации, обычно приписываемой делокализации π-электронов.

Е. Шусторович

50406. О справедливости предположения парного взаимодействия в молекулярной физике. Джансен, Мак-Гиннис (Validity of the assumption of two-body interactions in molecular physics. Jansen Laurens, McGinnies Rosemary T.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 4, 961—966 (англ.)

В продолжение предыдущей работы (РЖХим, 1957, 21937) рассчитано тройное диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействие между атомами инертных газов в твердой фазе (два атома в соседних узлах решетки, а третий удален). Численные результаты приведены для Ne, Ar, Kr, Xe. Вклад диполь-квадрупольного взаимодействия значительно меньше, чем диполь-дипольного. Роль тройных взаимодействий растет с увеличением атомного номера и достигает 20% в случае Xe, причем силы отталкивания уменьшаются. При учете тройных взаимодействий куб. гранецентр. решетка более стабильна, чем гексагональная, на ~0,1% от энергии связи.

Л. Вайнштейн

50407. Молекулярно-орбитальное приближение для обусловленного электронами взаимодействия между спинами ядер. Мак-Коннелл (Molecular orbital approximation to electron coupled interaction between nuclear spins. McConnell H. M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 2, 460—467 (англ.)

Энергия косвенного магнитоого взаимодействия второго порядка спинов ядер $\mathbf{I}_N$ и $\mathbf{I}_{N'}$ в молекулах через спиновые и орбитальные моменты электронов имеет вид $E = hJ_{NN'}\mathbf{I}_N\mathbf{I}_{N'}$. Произведено вычисление матричных элементов в полученном ранее выражении для постоянной взаимодействия $J_{NN'}$ в молекулах $'\Sigma$ (РЖХим, 1955, 48308) с помощью волновой функции, являющейся антисимметричным произведением мол. орбитальных и спиновых функций. При этом вклад спинов электронов в ядерное спин-спиновое взаимодействие дается суммой матричных элементов одно- и двухэлектронных операторов диполь-дипольного взаимодействия и взаимодействия Ферми электронов с ядрами; орбитальный вклад электронов и ядерное взаимодействие также имеет вид суммы одно и двухэлектронных членов. В рамках приближения ЛКАО — МО рассмотрено взаимодействие сильно удаленных ядер, т. е. ядер.

отстоящих друг от друга на длину двух и более связей. Рассматриваются S, p и $S - p$-гибридные орбиты. Вследствие большого расстояния между ядрами при вычислениях возможно ввести ряд упрощений; подсчитываются лишь наибольшие из одноэлектронных и двухэлектронных членов. Полученные ф-лы применимы для полуколич. рассмотрения взаимодействия протонов в молекуле. Основную роль при этом играет вклад взаимодействия спинов двух электронов атомной орбиты 1s со спинами ядер. По аналогии с порядком хим. связи для непосредственно связанных ядер введен порядок связи η сильно удаленных ядер. Для сильно удаленных протонов в углеводородах найдено $J_{HH'} \simeq 20\eta^2_{HH'}$ (сек$^{-1}$). При этом принято, что средняя энергия возбуждения электронов равна 10 *эв*. Для H_2 следует ожидать $\eta_{HH'} \sim 1$, что согласуется с эксперим. значением $J_{HH'} = 280$ сек.$^{-1}$. Для CH_4 $|\eta_{HH'}| = 0{,}118$ (Coulson C. A., Frans. Faraday Soc., 1932, **28**, 877). Отсюда $J_{HH'} \simeq 3$ сек$^{-1}$, что на порядок меньше величины, наблюдаемой у других углеводородов. Рассмотрено также более сложное взаимодействие ядер F^{19} на примере молекулы C_2F_4, когда существенно электронное как спиновое, так и орбитальное взаимодействие. Значительную часть постоянной J составляет одноэлектронный вклад электронов π-орбит, убывающий с увеличением расстояния между ядрами F от -64 сек$^{-1}$ для ближайших ядер до -19 сек$^{-1}$ для наиболее удаленных. По эксперим. значению $J_{F^{19}F^{19}} \leqslant 100$ сек$^{-1}$ можно оценить $\eta^{p\pi}_{NN'}$ порядка нескольких десятых; $|\eta^{s\sigma}_{NN'}| < 10^{-2}$.
Т. Бирштейн

50408. **Квадрупольный момент двуокиси углерода. Гамильтон** (Quadrupole moment of carbon dioxide. Hamilton Walter C.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1283 (англ.)

Исходя из найденных ранее (Mulligan J. E., J. Chem. Phys., 1951, **19**, 347) МО CO_2, автор рассчитал квадрупольный момент CO_2. Найдено $q = 3{,}56 \cdot 10^{-16}$ *см*^{2}, что согласуется с результатом, полученным ранее из диэлектрич. постоянной (РЖХим, 1957, 36894).
В. Бендерский

50409. **Исправление к статье: Мотидзуки, Нагамия. «Теория орто-пара-превращений»** (Errata. Motizuki K., Nagamiya T.), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 6, 656 (англ.)
РЖХим, 1957, 29621.

50410. **О дихроизме некоторых комплексов Co (3+). Бальхаузен, Моффитт** (On the dichroism of certain Co (3+) complexes. Ballhausen C. J., Moffitt W.), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 3-4, 178—181 (англ.)

Экспериментальные данные, полученные при изучении дихроизма кристаллов, содержащих ионы *транс*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ и *транс*-$[Co(en)_2Br_2]^+$ (РЖХим, 1956, 42315), интерпретируются в терминах теории кристаллич. поля. У перхлората (I) полоса 6200 А появляется для света, поляризованного как параллельно ($\parallel$), так и перпендикулярно ($\perp$) оси Cl — Co — Cl, а полоса 4300 А только для $\perp$. Поскольку спектры I и *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ (II) почти неразличимы, вместо I рассматривается II с симметрией D_{4h}. В случае октаэдрич. симметрии, как это имеет место в гексамминах, орбиты 3d-электронов центрального атома являются устойчивыми трижды вырожденными t_{2g} и дважды вырожденными e_g. Основным состоянием октаэдрич. комплекса будет $(t_{2g})^6$, с симметрией $'A_{1g}$. При возбуждении одного электрона t_{2g} на орбиту e_g образуются верхние состояния $'T_{1g}$ или $'T_{2g}$, уровень $'T_{1g}$ лежит на 16 $F_2 - 5F_4$) ниже, чем $'T_{2g}$. У II с кристаллич. полем низшей симметрии ($O_h \to D_{4h}$) частично снимается вырождение возбужденных состояний. Уровень $'T_{1g}$ дает $'A_{2g}$ и $'E_g$, $'T_{2g} \to 'B_{2g}$ и $'E_g$, 3 орбиты $t_{2g} \to b_{2g}$ и пару e_g, а октаэдрич. пара $e_g \to a_{1g}$ и b_{1g}. Орбитальные конфигурации состояний $'A_{2g}(T_{1g})$ и $'B_{2g}(T_{2g})$ будут $(e_g)^4(b_{2g})(b_{1g})$ и $(e_g)^4(b_{2g})(a_{1g})$. Если преобладает тетрагон. возмущение, то $'E_g^{(1)}: (e_g)^3(b_{2g})^2(a_{1g})$ и $'E_g^{(2)}: (e_g)^3(b_{2g})^2(b_{1g})$, а если межионное, электронное отталкивание, то $'E_g(T_{1g}) = {}^1/_2[\sqrt{3}\,'E_g^{(1)} + 'E_g^{(2)}]$ и $'E_g(T_{2g}) = {}^1/_2['E_g^{(1)} - \sqrt{3}\,'E_g^{(2)}]$. При переходе от O_h к D_{4h} в гармонич. ряду для потенциала одновременно появляются два новых члена (T_2^0 и T_4^0). Орбитальные уровни можно представить как $\varepsilon(a_{1g}) = \varepsilon_0 + 6Dq - 2Ds - 6Dt$, $\varepsilon(b_{1g}) = \varepsilon_0 + 6D_q + 2Ds - Dt$, $\varepsilon(b_{2g}) = \varepsilon_0 - 4Dq + 2Ds - Dt$, $\varepsilon(e_g) = \varepsilon_0 - 4Dq - Ds + 4Dt$, где ε_0 — константа, D_q — параметр расщепления в октаэдрич. полях. Тетрагон. возмущение дает вклад $(+14Dt)$ в состояние $'A_{2g}$, $(-4Ds + 9Dt)\, b'B_{2g}$, $(-Ds + 4Dt)\, bE'^{(1)}_g$ и $(+3Ds + 9Dt)\, b'E_g^{(2)}$. Член Ds для состояния $'E_g(T_{1g})$ должен исчезнуть, а для $'E_g(T_{2g})$ должен быть равен $(+2Ds)$. Энергии этих состояний равны $(+5{,}25Dt)$, и $(2Ds + 7.75Dt)$ соответственно. Тетрагон. расщепление возбужденных октаэдрич. состояний равно $E['A_{2g}(T_{1g})] - E['E_g(T_{1g})] = 8{,}75Dt$ и $E['E_g(T_{2g})] - E['B_{2g}(T_{2g})] = 6Ds + 1{,}25Dt$. По положению аддендов NH_3 и Cl^- в спектрохим. ряду авторы оценивают $Dt > 0$ и поэтому состояние $'E_g(T_{1g})$ лежит ниже $'A_{2g}(T_{12})$, причем первое, по-видимому, еще более понижено) вследствие конфигурационного взаимодействия с $'E_g(T_{gg})$ под влиянием тетрагон. возмущения. Авторы полагают, что полосы 6200 и 4300 А в I происходят от расщепления первого возбужденного октаэдрич. состояния $'T_{1g}$ и поэтому соответственные отнесения будут $'A_{1g} \to 'E_g$ и $'A_{1g} \to 'A_{2g}$ Основная часть поглощения происходит из невозбужденного колебательного основного состояния; это электронно-запрещенные переходы $g \to g$. Верхнее состояние $'A_{2g}$ может проявиться в поглощении только с одновременным возбуждением колебаний или α_{1u} (поляризация вдоль оси a) или ε_u (ось b), $'\beta_{2g}$ с колебаниями β_{1u} или ε_u, а $'E_g$ с колебаниями ε_u (ось a) или α_{1u}, α_{2u}, β_{1u} и β_{2u} (ось b). Если рассматривать адденды Cl^-, NH_3 или en как точечные массы в комплексе вида *транс*-(CoX_4Y_2), то валентные или деформационные колебания симметрии α_{1u} или β_{1u} не должны существовать. Наличие полос около 6200 А как при параллельной, так и при перпендикулярной поляризации, предполагает, что это действительно предсказанный переход $'A_{1g} \to 'E_g$. Наличие полос около 4300 А только при поляризации вдоль оси b должно быть связано с отсутствием возможных колебаний симметрии α_{1u} или β_{1u} в зависимости от симметрии верхнего состояния $'A_{2g}$ или $'B_{2g}$. Е. Шусторович

50411. **Строение гидридов π-циклопентадиенилов металлов. Лйр** (Structure of π-cyclopentadienyl metal hydrides. Liehr Andrew D.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 61 (англ.)

Для объяснения отличий в свойствах $(C_5H_5)_2ReH$ (I) и $(C_6H_5)_2RhH$ (II) (I в разб. HCl присоединяет протон с образованием $(C_5H_5)_2ReH_2$, а II — диссоциирует на $(C_5H_5)_2Rh^+ + H^-$) автор предполагает,

что в I атом H связан с $d(a_{1g})$-орбитой Re и находится на оси 5-го порядка (z) между C_5H_5 и Re, а в **II** H связан с $S(a_{1g})$-орбитой Rh и находится в плоскости xy. Из-за отличия в расположении атом H в **II** должен быть слабее экранирован диамагнитно, чем в I. В $C_5H_5M(CO)_3H$(M — Cr, Mo, W) предполагается такой же тип связи, как в I, но с расположением H на оси c_5 между группами CO. М. Дяткина

50412. Строение мостиковых комплексов получающихся из гидрокарбонила железа и ацетиленовых соединений. Кларксон, Джонс, Уэйлс, Уайтинг (The structure of the bridged iron complexes from iron hydrocarbonyl and acetylenes. Clarkson R., Jones E. R. H., Wailes P. C., Whiting M. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6206—6207 (англ.)

Для комплексов состава $H_2[RC \equiv CR'Fe_2(CO)_8]$, где R = R′ = H (**I**), R = H, R′ = CH_3 (**II**) и R = R′ = CH_3 (**III**), полученных из соответствующих ацетиленовых соединений и моноаниона гидрида карбонила Fe, в отличие от ранее предложенной структуры (РЖХим, 1956, 32230, 1957, 34151) предложена мостиковая структура *A*. При мягком ацетилировании **I** дает диацетат (ДА), **II** дает моноацетат (МА), а **III** не изменяется. В более жестких условиях все комплексы превращаются в ДА. Диацетат из **II** с горячим CH_3OH дает изомерный МА. Хлоруксусный ангидрид превращает оба МА в различные ацетилхлорацетилпроизводные (т. пл. 107—108 и 89—90° соответственно). Отсюда авторы заключают, что имеющиеся в **II** две группы OH расположены несимметрично по отношению к молекуле $CH_3C{=}CH$ и что группы OH настолько близки к ацетиленовой молекуле, что значительные стерич. помехи возникают даже при метильном замещении в последней. В ацетиленовых комплексах гексакарбонила Co каждая ацетиленовая молекула замещает две группы C=O, предоставляя тем самым свои 4 π-электрона для $\pi - d$-связей комплекса. Аналогично каждая группа C—OH должна предоставить 3 электрона. В изученных комплексах группа $[RC \equiv CR'2C(OH)]$ в целом должна предоставить только 8 или 6 (предполагая связь Fe—Fe) электронов. Поэтому вероятно, что 4 электрона используются в σ-связях, по-видимому, между группами C—OH и остатком ацетиленовой молекулы, что приводит к структуре *A*. Последняя также подтверждается тем, что **III** легко взаимодействует с $K_3Fe(CN)_6$ с образованием диметилмалеинового ангидрида, хотя в отдельности этого недостаточно для доказательства постулированных σ-связей, так как они могли образоваться при окислении. Для стерич. эффекта, наблюдаемого при R=CH_3, угол HO—C—CR около 120° предпочтительнее угла 180°, что предполагает sp^2-гибридизацию для связей C—C и C—O.
Е. Шусторович

50413. Мезоионные соединения. Ота (メゾイオン化合物・大田正樹), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 7, 311—315 (японск.) Обзор. Библ. 24 назв.

50414. Парциальные заряды на атомах в органических соединениях. Сандерсон (Partial charges on atoms in organic compounds. Sanderson R. T.), Science, 1955, **121**, № 3137, 207—208 (англ.)

Высказывается предположение, что электроотрицательности атомов в молекулах выравниваются, вследствие чего на образующих связь атомах появляются соответствующие по величине заряды. Изменение электроотрицательности атома в молекуле автор определяет, на основании предположения о линейном характере зависимости электроотрицательности от заряда на атоме, принимая в качестве стандарта связь в изолированной молекуле NaF, которая на 75% ионна. Вводится понятие парц. заряда δ_E, определяемого как отношение изменения электроотрицательности при введении атома в молекулу $[SR_{(\text{соед.})} - SR_E]$ к изменению электроотрицательности, когда заряд атома меняется на единицу $[\Delta SR_{E-E^+}]$. Приведены результаты вычисления величин SR_E и ΔSR_{E-E^+}, необходимых для расчета δ_E атомов C, H, O, N, F, Cl, Br, J, P, S и Si. При проведении вычислений электроотрицательность выражалась через отношение стабильности (SR). Автор отмечает, что наличие парц. зарядов на атомах может быть обусловлено не только полярностью связей, но и стерич. особенностями и электростатич. взаимодействием заряженных атомов в молекулах, непосредственно не связанных; более подвижные электроны в кратных связях особенно подвержены электростатич. влиянию полярных связей и могут вызвать противоположный эффект; при оценке электронодонорных или электроноакцепторных свойств атомов или групп атомов следует учитывать также влияние их окружения.
В. Алексанян

50415. Относительные стабильности *цис*- и *транс*-изомеров. II. Кольцевые системы типа декалина и гидриндана. Аллингер (The relative stabilities of *cis* and *trans* isomers. II. The decalin and hydrindan ring systems. Allinger Norman L.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 8, 915—917 (англ.)

Указывается, что имеющиеся в литературе противоречивые оценки относительной стабильности *цис*- и *транс*-изомеров кольцевых систем типа декалина и гидриндана в жидкой фазе основаны на смешении свободных энергий *F* и энтальпий *H* этих изомеров. В рассматриваемых системах *H* *транс*-изомера меньше, чем *цис*-изомера, но и энтропия *S* *транс*-изомера меньше, чем *цис*-изомера (так как *транс*-изомер более жесткий), так что ΔF, определяющая относительную стабильность изомеров, может иметь различный знак в зависимости от соотношения между ΔH и ΔS. Приведена таблица имеющихся в литературе данных по *F* и *H* *цис*- и *транс*-изомеров декалина (**I**), 9-метилдекалина (**II**), гидриндана (**III**) и 8-метилгидриндана (**IV**). В **I** $\Delta H = H_{цис} - H_{транс} = 2{,}1$ *ккал/моль*, что обеспечивает большую стабильность *транс*-изомера. В **II** ΔH составляет всего 0,8 *ккал/моль*, благодаря чему в его 1-кето-производных $\Delta F = F_{цис} - F_{транс} =$ ΔH составляет всего 0,8 *ккал/моль*, благодаря чему в $= -0{,}42$ *ккал/моль*, так что более стабильным является *цис*-изомер. Когда **II** входит в стероидное кольцо, то ΔS уменьшается (так как *цис*-изомер также становится жестким), благодаря чему в этом случае *транс*-изомер (холестан) более стабилен, чем *цис*-изомер (копростан). Аналогичные соображения, по мнению автора, объясняют, почему в **III** ($\Delta H = 1{,}8$ *ккал/моль*) и его 2-кетопроизводных ($\Delta H = 2$ *ккал/моль*) более стабильным является *транс*-, а в 1- и 4-кето-производных — *цис*-изомер. В **IV** ΔH мало, так что определяющую роль играет ΔS и более стабилен *цис*-изомер. Сообщение I см. РЖХим, 1955, 23571. О. Птицын

50416. Димер воды и его влияние на масспектроскопические измерения C_3^+ в парах углерода. Чупка, Инграм (Water Dimer and Its Relation to Mass Spectrometric Measurement of C_3 + in carbon vapor. Chupka W. A., Inghram M. G.), J. Chem. Phys. 1955, **23**, № 1, 203—204

Опровергнуто выдвинутое ранее предположение о том, что пик с массой 36, в предыдущих опытах (РЖХим, 1955, 45261) обусловлен только $(H_2O)_2^+$. Показано, что в основном этот пик, как и предполагалось ранее, обусловлен C_3^+. Е. Попов

50417. Коэффициент ионизации Таунсенда для водорода и дейтерия. Роз (Townsend ionization coefficient for hydrogen and deuterium. Rose D. J.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 273—277 (англ.)

Коэффициент ионизации Таунсенда α/P_0 (*см* × *мм* рт. ст. при 0°)$^{-1}$ для H_2 и D_2 измерялся в плоском электрич. поле как функция E/P_0 (*в* × *мм* рт. ст. при 0°) от $E/P_0 = 15$ ($\alpha/P_0 = 2{,}6 \cdot 10^{-4}$ для H_2) до 10^3 ($\alpha/P_0 = 4{,}35$ для H_2). Показано, что α/P_0 для H_2 совпадает с α/P_0 для D_2 при малых значениях P_0/E и в ~ 2 раза меньше при больших P_0/E. Обсуждаются причины этого отличия. Е. Франкевич

50418. Потенциалы ионизации карбонильных соединений. Хигаси, Омура, Баба (Ionization potentials of carbonyl molecules. Higasi K., Omura I., Baba H.), Nature, 1956, **178**, № 4534, 652 (англ.)

Масс-спектрометрическим методом измерены первые потенциалы ионизации (*I*), соответствующие отрыву несвязывающего электрона атома O карбонильной группы (в *эв*): $H_2C=O$ 10,88, $H \cdot COCH_3$ 10,26, $NH_2 \cdot COH$—, $H \cdot CHO$ 11,51, CH_3COH 10,26, $(CH_3)_2C\text{-}O$ 9,89, $NH_2 \cdot CH_3C=O$ 10,36, $OH \cdot COCH_3$ 10,66, $CH_3CH_2 \cdot COCH_3$ 9,74, $CH_3NH \cdot COCH_3$ 10,21, $OCH_3 \cdot COCH_3$ 10,51. Из приведенных данных следует, что замена атома H в $H \cdot CHO$ и $H \cdot COCH_3$ на CH_3 или CH_2CH_3 снижает *I*, в то время как при замене атома H на NH_2, OH или OCH_3 наблюдается повышение *I*. Наблюденные эффекты объясняются индуктивным влиянием замещающих групп. М. Полтева

50419. Спектр испускания азота в северных сияниях. Эрман, Морель, Эрман (Emission du spectre de l'azote dans les aurores de haute latitude. Herman L., Morel J. Herman R.), Ann. géophys., 1956, **12**, № 3, 228—231 (франц.)

Результаты изучения в лабор. условиях дезактивации метастабильных молекул $N_2(A^3\Sigma)$ при соударениях с электронами и нормальными молекулами $N_2(X^1\Sigma)$ привлекаются для рассмотрения процессов излучения спектра азота в северном сиянии. На основании анализа изменения соотношения интенсивностей разрешенной 2-й положительной системы и запрещенной системы Вегарда-Каплана в зависимости от высоты сияния показано, что на высотах < 100 *км* дезактивация за счет соударений с электронами пренебрежимо мала по сравнению с молекулярной дезактивацией. В. Дианов-Клоков

50420. Некоторые инфракрасные полосы молекулы SrO. Лагерквист, Селин (Einige ultrarote Banden des SrO Moleküles. Lagerqvist Albin, Selin Lars-Erik), Arkiv fys., 1957, **11**, № 4, 323—328 (нем.)

Проведен вращательный анализ полос 0-2, 1-3, 2-4 и 3-5 перехода $A^1\Sigma - X'^1\Sigma$ SrO, полученных в дуге и снятых с большим разрешением. Вращательные постоянные для нижнего состояния (*см*$^{-1}$): B_2'' 0,3326$_8$; B_3'' 0,3305; B_4'' 0,3279; B_5'' 0,3256; D_2'' $0{,}39 \cdot 10^{-6}$; D_3'' 0,41; D_4'' 0,40; D_5'' 0,41. Обнаружена новая система полос с отчетливыми кантами в области 10 900—11 200А, по-видимому, принадлежащая SrO. Приведены таблицы наблюденных полос и фотографии спектров. В. Дианов-Клоков

50421. Пропускание искусственных атмосфер в инфракрасной области. IV. Приложение теоретических моделей полос. Говард, Берч, Вильямс (Infrared transmission of synthetic atmospheres. IV. Application of theoretical band models. Howard J. N., Burch D. E., Williams Dudley), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 5, 334—338 (англ.)

Для определения формы и интенсивности наблюдаемых контуров полос поглощения, состоящих из большого числа линий тонкой структуры, описываются два типа теоретич. моделей, которые применяются к ИК полосам поглощения CO_2 и H_2O. В случае CO_2, когда тонкая структура имеет регулярный характер, используется модель Эльзассера, предполагающая равноотстоящие линии с одинаковой интенсивностью и лоренцовой формой. Для H_2O, тонкая структура полос которой имеет нерегулярный характер, удовлетворительные результаты дает статистич. модель Гуди, предполагающая случайные распределения расстояний между линиями и интенсивностей этих линий (форма линий опять принимается лоренцовой). Значения обобщенных коэф. поглощения хорошо передают наблюдаемую картину распределения интенсивностей. Для воды вычисленная зависимость пропускания от логарифма относительной конц-ии оказывается, как ранее указывалось Гуди, одинаковой для всех полос поглощения (6,3; 2,7; 3,2; 1,87; 1,38 и 1,1μ). Вычисленные контуры полос поглощения удовлетворительно передают наблюдаемые. Ч. III, РЖХим, 1957, 47057. В. Дианов-Клоков

50422. Времена релаксации колебаний двухатомных молекул и ракетная характеристика. Пенни, Арёсте (Vibrational relaxation times of diatomic molecules and rocket performance. Penny H. C., Aroeste Henry), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 7, 1281—1283 (англ.)

В смеси молекул двух типов *a* и *b* определяются вероятности столкновений с одновременными колебательными переходами. Вероятности табулированы и представлены графически как функции от т-ры для двух газовых смесей O_2-N_2 и HF-H_2. Вычисление вероятностей производилось по методу, изложенному ранее (Schwartz и др., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1591; и РЖХим, 1955, 18282). Для O_2-N_2 расчеты производились для интервала т-р 400—3000° K; а для HF-H_2 1000—3000° K. Для каждой вероятности в обоих случаях рассчитана нижняя температурная граница применимости теории. Данные для HF-H_2 применяются для доказательства того, что адиабатич. расширение HF-H_2 газовой смеси в сопле Лаваля ракетного двигателя может рассматриваться как почти равновесный поток. Доказательство основано на незначительности температурного запаздывания в струе ΔT, связанного с временем релаксации колебаний τ. Оценка дает $\tau_m < 1 \cdot 10^{-7}$ сек., соответственно $\Delta T \leqslant 3°$ K. Э. Фрадкин

50423. Резонанс Ферми в спектре испускания бензола. Лич (Résonance de Fermi dans le spectre d'émission du benzène. Leach Sydney), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1955, **52**, № 1, 12—23 (франц.)

Проведено детальное исследование ранее измеренного (РЖХим, 1956, 18498) спектра испускания паров бензола в близкой УФ-области и обнаружена существенная роль резонанса Ферми в этой области, что требует частичного изменения данной ранее интерпретации спектров флуоресценции (Garforth F. M., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1948, 427) и испускания (Asundi R. K., Radhye M. R., Indian J. Phys., 1949, **23**, 199, 281). Т. Бирштейн

50424. Электронные состояния п-бензохинона. Сидман (Electronic states of *p*-benzoquinone. Sidman Jerome W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2363—2367 (англ.)

Исследованы спектры поглощения монокристаллов *п*-бензохинона в интервале 15 000—35 000 *см*$^{-1}$ в поляризованном свете при 20,4° K. Обнаружены 4 области

поглощения, которые связываются с 4-мя электронными переходами. Первые 3 перехода в видимой части спектра, безколебательные уровни которых имеют частоту 18942, 20206 и 21003 *см*$^{-1}$, являются переходами типа $n \rightarrow \pi^*$. Малая величина поглощения и сдвиг спектров р-ров *п*-бензохинона в коротковолновую сторону при переходе от петр. эфира в качестве р-рителя к этиловому спирту и воде подтверждает это заключение. На основании анализа спектра автор приходит к выводу, что в области 18 942—20 061 *см*$^{-1}$ расположен синглет-триплетный переход $^1A \rightarrow {}^3U$; переходы в области 20 206—20 894 *см*$^{-1}$ и 21 003—25 040 *см*$^{-1}$ являются запрещенными синглет-синглетными переходами $^1A \rightarrow {}^1U$; слабый, локально запрещенный $\pi \rightarrow \pi^*$-переход в области 30 110—33 000 *см*$^{-1}$ имеет симметрию $^1A_u \rightarrow {}^1B_{2u}$, причем есть указания на предиссоциацию в верхнем состоянии. Приводится колебательный анализ спектра. В. Броуде

50425. Влияние алкильного замещения на спектры поглощения *о*- и *п*-бензохинонов в ближней ультрафиолетовой области. Кубояма (о-およびp-ベンゾキノンの近紫外部吸收帶におよぼすアルキル基置換の影響について. 久保山昭), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 7, 1062—1066 (японск.)

Измерены спектры поглощения *о*-бензохинона (**I**), 4-метил-**I** и 3-*н*-пентадецил-**I** в *н*-гексане и этиловом эфире и *п*-бензохинона (**II**), 2-метил-**II** и 2-*н*-бутадецил-**I** в *н*-гексане в ближней УФ-области. Смещения максимумов поглощения (в длинно- и коротковолновые стороны), обусловленные алкильным замещением, объясняются качественно путем рассмотрения квадратов коэф. при атомных орбитах в полуэмпирич. ЛКАО—МО.

Chem. Abstrs., 1957, № 2, 853. Masaji Kubo

50426. Спектр поглощения газообразного трополона в ближней ультрафиолетовой области. Иманиси, Ито (Near ultraviolet absorption spectrum of tropolone vapor. Imanishi Sunao, Ito Mitsuo), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1272 (англ.)

Исследован спектр поглощения газообразного трополона в области 3375—3915 A при т-ре 40—145°. Отмечена резкая полоса при 3699,53A, являющаяся дублетом с компонентами, разделенными промежутком в 3,5 *см*$^{-1}$. Компонент дублета, расположенный в более коротковолновой области, принят за переход 0—0. С коротковолновой стороны полосы при 40—50° отмечено ~220 полос с главной прогрессией с интервалом 642 *см*$^{-1}$, из которых найдены колебательные частоты возбужденного состояния. Частота 642 *см*$^{-1}$ (в основном состоянии 742 *см*$^{-1}$) отнесена к полносимметричному колебанию 7-членного кольца. Полосы 1385, 1476 и 1552 *см*$^{-1}$ отнесены к вал. кол. C = O. С длинноволновой стороны полосы наблюдалось ~200 полос, в которых идентифицированы колебательные частоты основного состояния. М. Полтева

50427. Спектральное исследование вюрстеровского голубого и тетраметил-*п*-фенилендиамина и интерпретация электронных переходов. Олбрект, Симпсон (Spectroscopic study of Wurster's Blue and tetramethyl-*p*-phenylenediamine with assignments of electronic transitions. Albrecht Andreas C., Simpson William T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 17, 4454—4461 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров N,N,N′,N′-тетраметил-*п*-фенилдиамина (**I**) вюрстеровского голубого (перхлората (**IIа**) и положительно заряженного свободного радикала (**IIб**)) при комнатной т-ре (**I**, **IIа**) и —195° (**I**, **IIб**) в области 2100—6500A и спектр люминесценции р-ра **IIб** при —195°. Р-рители: для **I** пропиловый спирт и для **IIа** вода, а для исследований при —195° смесь изопентана с *н*- или изопропиловым спиртом или *н*-бутиловым спиртом. Облучение светом р-ров **I** приводило к фотоокислению и образованию **IIб**. При облучении твердых р-ров **I** линейнополяризованным светом образовывались правильно ориентированные молекулы **IIб**, а неокисленные молекулы **I** оказывались с преимущественной ориентацией. Из полученных спектров поглощения в поляризованном свете определено отношение интенсивностей полос поглощения в компонентах спектра. Установлено, что в спектре поглощения **I** полоса 3180 A поляризована вдоль *y*-оси молекулы в плоскости кольца перпендикулярно связи, ведущей к заместителю, а полоса 2620 A — вдоль *x*-оси (так же, но перпендикулярно связи). Аналогично для **IIб** полосы: 2580 (?), 3250 (‖*x*), 3950 (‖*y*), 5650 A (‖*x*). Полученные результаты, а также сопоставление полос «*x*» и «*y*» **I** с полосами поглощения бензола 2200 и 2600 A подтверждают еще раз, что 2 наинизших возбужденных электронных уровня бензола имеют симметрию B_{2u} и B_{1u}. На основании теории мол. орбит приводятся некоторые соображения по классификации полос исследуемых спектров. Теоретически оцененное поляризационное отношение согласуется с качественной интерпретацией кривых поглощения. В. Броуде

60428. Ультрафиолетовые спектры некоторых производных бромфурилэтилена. Андризано, Паппалардо (Spettri U. V. di alcuni derivati bromo-furiletilenici. Andrisano Renato, Pappalardo Giovanni), Gazz. chim. ital., 1955, **85**, № 4, 391—399 (итал.)

Продолжено изучение влияния заместителей в фурановом цикле (сравнительно с бензольным) на спектры поглощения (СП). Исследованы УФ-спектры 5-бромфурилакриловой-2 к-ты (**I**), ее метилового и этилового эфиров (МЭ и ЭЭ), 5-бром-2-фуральацетона (**II**), *п*-бромкоричной к-ты (**III**), ее МЭ и ЭЭ, *п*-бромбензальацетона (**IV**), 5-бромфуранкарбоновой-2 к-ты (**V**), ее МЭ и ЭЭ, 5-бром-2-ацетилфурана (**VI**), *п*-бромбензойной к-ты, ее МЭ и ЭЭ и *п*-бромацетофенона (**VII**) в спирт. р-ре. Приводятся $\lambda_{макс}$, lgε и кривые СП **I**—**VII** и их производных и для сравнения — $\lambda_{макс}$ и lgε их незамещ. бромом аналогов, исследованных ранее (РЖХим, 1954, 26936, 1955, 13383). Найдено, что введение группы —CH = CH—, удлиняя сопряженную систему, вызывает батохромный сдвиг, всегда больший для производных фурана, чем для производных бензола; введение Br в α-, соответственно в пара-положение вследствие наложения индуктивного и противоположного по знаку более слабого мезомерного эффектов вызывает сдвиги $\lambda_{макс}$ переменной величины и направления. **I** синтезирована конденсацией 5-бромфурфурола (**VIII**) и малоновой к-ты (**IX**) в присутствии пиперидина, т. пл. 180° (из ксилола или этилацетата); МЭ, т. кип. 193°/18 *мм*, т. пл. 92—93° (из лигр.); ЭЭ, т. кип. 200°/18 *мм*, т. пл. 77° (из лигр.). **II** получен конденсацией **VIII** и ацетона в водн. спирте в присутствии NaOH, т. пл. 56—57° (из лигр.). **III** синтезирована аналогично **I** из *п*-бромбензальдегида (**X**) и **IX**, т. пл. 255° (из сп.); МЭ, т. пл. 84° (из сп.); ЭЭ, т. кип. 180°/18 *мм*. **IV** получен аналогично **II** из **X** и ацетона, т. пл. 83—84° (из лигр.). **V** получена бромированием фуран-2-карбоновой-2 к-ты, т. пл. 190—191° (из воды); МЭ, т. пл. 65°; ЭЭ, т. кип. 146°/18 *мм*. **VI** синтезирован действием CH_2N_2 на **VIII**, т. пл. 95° (из лигр.). **VII** получен по литературным данным, т. пл. 50° (из сп.). А. Сергеев

50429. К вопросу об анализе структурных влияний на спектр. I. Сравнительное изучение явлений цветности у азометинов типа $O_2NC_6H_4CH{=}NC_6H_4A$ и $AC_6H_4CH{=}NC_6H_4NO_2$. Спектры отражения и погло-

щения. Измаильский В. А., Смирнов Е. А., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3042—3060

Исследованы: окраска в кристаллах и порошке, спектры отражения (СО) в видимой и спектры поглощения (СП) — в области 220—650 *мμ* растворов в этиловом спирте или дихлорэтане, анилов 2 типов (А) $C_6H_5CH=NC_6H_4N(CH_3)_2$-*n* (I); *n*-$NO_2C_6H_4CH=NC_6H_5$ (II); *n*-$NO_2C_6H_4CH=NC_6H_4OH$-*n* (III); *n*-$NO_2C_6H_4CH=NC_6H_5N(CH_3)_2$-*n* (IV); (Б) *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH=NC_6H_5$ (V); $C_6H_5CH=NC_6H_4NO_2$ (VI); *n*-$HOC_6H_4CH=NC_6H_4NO_2$-*n* (VII); *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH=NC_6H_4NO_2$-*n* (VIII), а также незамещенного $C_6H_5CH=NC_6H_5$ (IX). Приведены кривые СО, и кривые $\lambda_{макс}$. СП **I—IX**. Найдено, что **I—IV** (электронофильная группа в бензилиденовом или электронодонорная — в анилиновом компоненте) в твердом виде и растворах окрашены более глубоко, чем **V—VIII** (обратное расположение заместителей). Кривые (СО) типа (А) сдвинуты по отношению к кривым (СО) типа (Б) батохромно, причем наибольший сдвиг наблюдается у соединений, содержащих одновременно обе группы (электронодонорную и электронофильную) по сравнению с соединениями с одной из указанных групп. В СП типа (Б) наблюдается гипсохромное смещение длинноволнового максимума по сравнению с (СП) типа (А). Наибольшее смещение (47 *мμ*) — у соединений, содержащих одновременно группы NO_2 и $N(CH_3)_2$, а наименьшее (3 *мμ*) — у соединений только с группой NO_2. Наблюдающийся в спектрах типа (А) коротковолновый максимум (260—320 *мμ*) появляется в спектре (**IX**). У некоторых соединений (Б) появляется еще более коротковолновый максимум. В основном (СП) типа (Б) напоминают спектры раствора *n*-нитроанилина. Для выяснения зависимости между структурой молекул и «цветностью» применяется гипотеза об электронном смещении и принцип разложения структур (ДАН СССР 1948, **60**, 587) молекулы на сложные полярные хромофорные системы: электронофильные ВК и электронодонорные АК. Введение донорного заместителя в донорную группу усиливает ее донорные свойства, а введение электронофильного в электронофильную же часть усиливает электронофильные свойства последней. В результате образуются две довольно сильных хромофорных системы, противоположные по характеру, взаимодействие которых или через группу —CH=N— или непосредственно экзомолекулярно приводит к глубокой окраске и соответственно интенсивному поглощению. При обратном положении заместителей, вследствие предполагаемого сопряжения ониевого дублета атома азота азометиновой группы с NO_2 и образования в результате двух как бы отдельных частей молекулы типа В—К—А, из которых каждая состоит из более слабых (по сравнению с типом (А)) электронофильных и электронодонорных систем, наблюдается гипсохромное смещение кривых поглощения соединений типа (Б) по сравнению с типом (А). Показана ошибочность взглядов Дильтея-Вицингера на роль —CH=N, как главного хромофора в анилах. Подвергнуты критике формулы тонкого электронного строения. **I, IV, V, VI** и **VIII** получены по лит. данным; перечисляются анил, т. пл. в °C (р-ритель): 1,99 (из CH_3OH); **IV**, 219,5—220 (из толуола); **V** 100 (из CH_3OH); **VI**, 117—118(из бзл.+бзл.); **VIII**, 201—202 (из ацетона). **VII** получен конденсацией равных кол-в *n*-OHC_6H_4CHO и *n*-$NO_2C_6H_4NH_2$ при 130—135°, 1 ч., т. пл. 202—203; (из дихлорэтана). Получение **II, III** и **IX** см. РЖХим, 1957, 33544.

А. Сергеев

50430. I. Спектры некоторых гомологических шестичленных N-гетероциклов при низких температурах и их связь со спектрами акридиновых красителей. Цанкер (I. Die Tieftemperaturspektren einiger homologer sechsgliedriger N-Heterocyclen und ihre Entwicklung zu den Spektren der Acridinfarbstoffe. Zanker Valentin), Z. phys. Chem. (Frankfurt), 1954, **2**, № 1-2, 52—78 (нем.)

Измерены спектры поглощения в УФ (217—400 *мμ*) и видимой областях р-ров: пиридина (**I**), хинолина (**II**), акридина (**III**), 3-аминоакридина (**IV**), 3-диметиламиноакридина (**V**), 3,6-*бис*-диметиламиноакридина (**VI**), катионов их: **I, II, III** и катионов одно- и двукислотных солей: **IV, V, VI** в замороженных р-рах смеси спирта с эфиром (1 : 2) при т-рах от —130 до —183°, а также спектры поглощения **VI** с различной конц-ией р-ров (10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-4} *M*) и спектры флуоресценции **VI**, возбуждаемой поляризованным светом (при различных углах поляризации, в интервале конц-ий 10^{-3}—10^{-5} *M*). Рассматриваются две наиболее длинноволновые системы полос (18 000—45 000 $см^{-1}$), которые по аналогии с полиаценами (4) приписываются двум поляризациям электронного перехода: вдоль длинной оси молекулы (*b*) и перпендикулярно ей (*a*). Для катиона **I** эта система идентифицируется с системой бензола. Переход от **I** к **II**, **III**, а также **IV, V** и их катионам вызывает различные изменения в обоих компонентах спектра (положение, интенсивность). Идентификация полос **VI** проводится с помощью данных спектров флуоресценции. Переход к спектрам диаминозамещенных акридиновых соединений показывает, что типичная «полоса красителя» акридинового красителя присутствует уже в спектрах основных соединений. Введение ауксохромных заместителей в **III** не вызывает появления новых длинноволновых полос в спектре, а изменяет их положение. Изменение конц-ии р-ра **VI** вызывает изменение интенсивности полос поглощения.

Н. Спасокукоцкий

50431. Спектры поглощения гетероциклических соединений. V. Спектры поглощения селенофена и N-метилпиррола в шумановской области. Милаццо, Мишер. VI. Опыт отнесения спектров молекул с пятичленным циклом. Милаццо (Spettri di assorbimento di composti eterociclici. V. Gli spettri di assorbimento del selenofene e del N-metil-pirrolo nella regione di Schumann. Milazzo G., Miescher E. VI. Tentativo di interpretazione degli spettri di molecole ad anello pentaatomico. Milazzo Giulio), Rend. Ist. super. sanità, 1956, **19**, № 1, 80—85; 86—95 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

V. Исследованы спектры поглощения (СП) селенофена (**I**) и N-метилпиррола (**II**) в шумановской области; приведены кривые СП и $\lambda_{макс}$. **I** дает непрерывный СП, в котором можно отличить 3 широкие размытые полосы, **II** — также непрерывный СП, в котором налицо 3 налагающиеся друг на друга системы полос: 1-я довольно резкая, 2-я и 3-я — широкие размытые. Эти факты объяснены для молекул **I** и **II** тремя электронными переходами с очень малым временем жизни возбужденных состояний (часть IV, РЖХим, 1957, 10855).

VI. Произведено сравнение СП в УФ-области до 1600 А гетероциклич. соединений, содержащих 5-членные циклы с 1 гетероатомом: фурана (**III**), пиррола (**IV**), тиофена (**V**) и **I**. Гомоциклич. сопряжение между π-электронами атомов С и парой несвязанных электронов гетероатома, по-видимому, правильно возрастает от **I** к **V** и снова падает от **V** к **I**. Системы полос в области 2500 А, имеющиеся у **II—I**, могут быть отнесены к электронному секстету бензольного типа, образующемуся при гомоциклич. сопряжении указанных электронов. Для систем полос ~ 2000 А **III—I** наиболее вероятно отнесение их за счет электронов гетероатома, не участвующих в связях. Приведены $\lambda_{макс}$ и кривые СП.

А. Сергеев

50432. УФ-спектры поглощения некоторых дифениленоксидов. Черниани, Пассерини, Риги (Spettri di assorbimento U. V. di alcuni difenilenossidi. Cerniani A., Passerini R., Righi Guido), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1954, **12**, № 2, 75—81 (итал.)

В продолжение спектроскопич. исследований производных дибензо-тиофена (**I**) и дибензо-селенофена (**II**) (РЖХим, 1957, 36822), изучены УФ-спектры поглощения (СП) дифениленоксида (**III**) и его производных. 3-CH_3, 2- и 3-Cl, 2- и 3-Br, 2- и 3-J, 2- и 3-NO_2, 2- и 3-NH_2, 2-NO_2-3-NH_2, 3,6-$(NO_2)_2$ (**IV**), 3-NH_2-6-NO_2 (**V**), 3-$NHCOCH_3$-6-NO_2, 3,6-$(NH_2)_2$ (**VI**), 2,6-$(NO_2)_2$, 2-NH_2-6-NO_2 и 2,6-$(NH_2)_2$ в спирте или циклогексане (1 : : 100 000) при 20°, а также **III** в конц. H_2SO_4 и абс. спирте при —80°. Приведены $\lambda_{макс}$·), lgε и некоторые кривые СП. Отмечена значительная аналогия СП **III** и **II** (след. и **I**), позволяющая отнести поглощение **III** в области: 219—226 *мμ* к колебаниям типа E_{1u}, в области 241—249 *мμ* — к возбуждению бифенильного хромофора (тип B_{1u}), в области 278—300 *мμ* — к возбуждению молекулы в целом (тип B_{2u}). Замещение на CH_3 и галогены существенно не изменяет СП **III**, за исключением J в положении 2, который вызывает умеренный батохромный сдвиг и увеличение интенсивности. Введение NO_2, обладающей сильным *I*- и *M*-эффектом, вследствие сопряжения с бензольным ядром, сильно влияет на СП, так же как и введение NH_2. Охарактеризованы основные хромофоры, ответственные за поглощение производных **III**. **V** получен восстановлением суспензии 1 *г* **IV** в 100 *мл* спирта 20%-ным водн. р-ром Na_2S (кипячение 45 мин.), очищен через хлоргидрат; т. пл. 185—187° (из спирта). **VI** получен действием 12 *г* Sn и 24 *мл* конц. HCl на 3 *г* **IV**, т. пл. 212—213° (из водн. спирта 1 : 1). А. Сергеев

50433. Доказательство *цис-транс*-конфигураций и эффективность сопряжения в α-фенилхалконах. Блэк, Луц (Evidence for the *cis-trans* configurations and effective conjugations of α-phenylchalcones. Black W. Bruce, Lutz Robert E.), J. Amer. Chem. Soc., 1953, **75**, № 23, 5990—5997 (англ.)

Исследованы спектры поглощения р-ров *цис*-(**Iа**) и *транс*-α-фенилхалконов (**Iб**), *цис*-(**IIа**) и *транс*-3-(4-нитро)-α-фенилхалконов (**IIб**), *цис*-(**IIIа**) и *транс*-2-(4-нитро)-α-фенилхалконов (**IIIб**), *цис*- и *транс*-халконов (**IV**) и *цис* и *транс*-4-нитрохалконов (**V**) в этаноле в области 220—400 *мμ*. Сравнение **IV** и **V** показывает, что введение группы NO_2 не вызывает значительного батохромного смещения длинноволновой полосы поглощения в области 300 *мμ*. *Транс*-изомеры **IV** и **V** поглощают в этой области значительно сильнее, чем *цис*-изомеры, что может быть связано с нарушением копланарности при переходе *транс-цис*. Полоса поглощения в области 240—260 *мμ*, приписываемая отдельным бензоильным группам, при переходе от *цис*- к *транс*-(**IV**, **V**) исчезает. Сравнение **Iа** и **Iб** с **IIа** и **IIб** показывает, что введение группы NO_2 в группу 3-C_6H_5 приводит к значительному батохромному смещению длинноволновой полосы поглощения. Наблюдаемое смещение объясняют большим сопряжением группы NO_2 с системой стильбена, чем с системой халкона. Эти же выводы относятся к **IIIа** и **IIIб**. Полученные данные согласуются с большей способностью *транс*-изомеров к нуклеофильным 1,4-присоединениям.

А. Золотаревский

50434. Природа концентрационных эффектов в растворах акридиновых соединений. Левшин Л. В., Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 228—231

Изучалась причина обратимых изменений спектров поглощения и люминесценции 3,6-диаминоакридина (**I**) и 9-аминоакридина (**II**) с ростом их конц-ии в спирт. р-рах. Аналогичная деформация спектров может быть вызвана изменением pH среды при постоянной конц-ии **I** или **II**. Это явление автор объясняет существованием двух окрашенных форм указанных соединений, переходящих друг в друга с изменением pH: при pH < 8,5 преобладает первая форма соединения **I**, имеющая более коротковолновый спектр люминесценции и длинноволновый спектр поглощения, при pH > 11 большинство молекул **I** находится во второй форме (РЖХим, 1957, 25772). В спектрах люминесценции и поглощения обеих форм **I** наблюдается зеркальная симметрия. Частоты электронного перехода для первой и второй форм **I** равны соответственно 21 050 и 22 100 $см^{-1}$. Отмечена также бо́льшая фотохим. чувствительность второй формы. В. Ермолаев

50435. Природа концентрационных эффектов у растворов радаминов. Левшин В. Л., Баранова Е. Г., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 4, 424—432

Проведено исследование концентрационных эффектов в водн. р-рах родамина 3Б экстра (**I**) и родамина 6Ж экстра (**II**). Показана независимость формы спектров поглощения этих р-ров от величины pH. Выяснено, что при повышении конц-ии ($1,5 \cdot 10^{-6}$—$3 \cdot 10^{-3}$ *г/см*³) ультрафиолетовая область спектра не меняется, а изменяется лишь видимая. Это означает, что ассоциация происходит за счет π-электронов. Температурные исследования показали, что при малых конц-иях в интервале 20—80° спектр поглощения не меняется. Наблюдающийся добавочный максимум в спектре р-ра высокой конц-ии при 20° (**I**) при повышении т-ры исчезает и спектр делается похожим на (**I**). Форма спектров излучения р-ра (**II**) при изменении конц-ии остается неизменной,— следовательно **II** излучает мономеры. У конц. р-ров при повышении т-ры наблюдается нарастание свечения (достигающее до 700%). Данные степени ассоциации, вычисленные из концентрационной зависимости спектров поглощения и законов разгорания люминесценции конц. р-ра при нагревании, согласуются. В. Броуде

50436. Температурное тушение люминесценции антрацена и нафтацена. Файдиш О. М. (Температурне гасіння люмінесценції антрацена і нафтацена. Файдиш О. М.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, **15**, № 5, 67—70 (укр.; рез. русск.)

Исследовано влияние миграции энергии электронного возбуждения на температурное тушение (ТТ): чистых кристаллов антрацена (**I**) (интервал т-р 20—220°, возбуждение группой ртутных линий 366 *мμ*); **I** в нафталине (**II**) (35—65°, 366 *мμ*, *C*-0,01%, 0,1%, 0,5%); р-ра нафтацена (**III**) в **I** и **II** (35—65°, 366 *мμ* и 35—65°, 366 *мμ*; 20—70°, 435 *мμ* *C*-0,01%); кристаллов **I** с примесью **II** (35—65°, 366 *мμ*, *C*-0,01%). В результате было установлено, что ТТ (35—65°, 366 *мμ*) чистых кристаллов **I** (9—12%) равно приблизительно сумме ТТ **I** с примесью **III** (4—6%) и чистого **III** (7—9%). ТТ чистых кристаллов **I** объясняется переходом энергии электронного возбуждения в энергию колебаний молекул. При добавлении **III** к **I** ТТ **I** уменьшается, что объясняется уменьшением времени затухания люминесценции **I** при добавлении **III**.

С. Яровой

50437. Дихроизм некоторых полициклических кристаллов. Бродин М. С. (Дихроїзм деяких поліциклічних кристалів. Бродін М. С.), Укр. фіз. ж., 1956, **1**, № 4, 376—381 (укр.; рез. русск.)

Приведены результаты исследования оптич. свойств монокристаллов стильбена и толана, поглощения, дисперсии и отражения, в поляризованном свете для комнатной т-ры и т-ры жидкого азота. Измерения проводились на тонких лепестках кристаллов (0,25—0,35 μ).

В плоскости лепестков, полученных таким образом, находятся оси наименьшего и наибольшего показателей преломления *Np* и *Ng*, так что измерения в поляризованном свете относятся к поляризации светового вектора параллельно указанным осям. С помощью полученных кривых поглощения и дисперсии оценены силы осцилляторов 1-го и 2-го электронных переходов кристалла стильбена, а также первого перехода кристалла толана. Судя по этим результатам, кристаллы стильбена и толана сильно поглощают и дихроичны. Так, для 1-го электронного перехода в стильбене сила осциллятора поляризованной вдоль *Ng*-компоненты приблизительно в 5 раз больше силы осциллятора *Np*-компоненты, а в кристалле толана это соотношение равно 6,4. Из резюме автора

50438. **Фосфоресценция и флуоресценция некоторых ароматических нитраминов. Фостер, Хаммик, Худ, Сандерс** (Phosphorescence and fluorescence of some aromatic nitro-amines. Foster R., Hammick D. Ll., Hood G. M., Sanders A. C. E.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4865—4868 (англ.)

Для большого числа метил- и этилзамещ. нитроанилина (Н) в р-ре в этаноле + метанол 5 : 1 при —180° измерено положение полос фосфоресценции (первая цифра после названия в-ва), флуоресценции (вторая цифра) и поглощения (третья цифра) все в *см*$^{-1}$. Прочерк указывает на отсутствие флуоресценции для данного в-ва, а также отсутствие данных о поглощении. 4-нитроанилин (I) 19 400, —, 27 010; 2-метил-I 19 150, —, 26 390; N-метил-I 19 025, —, 25 600; N,N-диметил-I 18 975, 21 450, 25 600; 2,6-диметил-I 18 950, —, 26 700; N, 2-диметил-I 18 925, —, 25 840; N,N, 2,6-триметил-I 18 800, 20 950, 27 100; N,N, 2,6-тетраметил-4-I 18 650, 19 625, 26 800; 3-метил-I —, —, 27,030; 3,5-диметил-I —, —, 25 890; 2,3,5,6-тетраметил-I —, —, 25 580; N-этил-I 19 025, —, —; N,N-диэтил-I 18 875, 20 775, —; 3-нитроанилин (II) —, 19 100, —; 6-метил-II —, 19 150, —; 2-метил-II —, 19 025, —; NN-диметил-II —, 18 875, —; 2-нитроанилин III; —, 19 725, —; 4-метил-2-нитроанилин —, 19 225, —; 4-нитро-1-нафтиламин 17 300, —, —; 6-нитро-2-нафтиламин —, 19 900, —; 4-амино-4′-нитродифенил —, 19 150, —; 4,4′-динитро-дифенил 20 125, —, —. Обсуждено влияние метильных и этильных групп на спектры фосфоресценции и флуоресценции нитроанилинов с точки зрения возможных стерич. эффектов. В. Ермолаев

50439. **Фосфоресценция молекул при обычной температуре. Лоше, Рыбак, Руссе, Валантен** (La phosphorescence moléculaire à la température ordinaire. Lochet Robert, Rybak Boris, Rousset Auguste, Valentin François), Cahiers phys., 1956, № 71-72, 57—60 (франц.)

Описана аппаратура для измерения спектров фосфоресценции малой интенсивности. Она состоит из фосфороскопа (РЖХим, 1957, 34789) и светосильного стеклянного спектрографа. Установка позволила обнаружить фосфоресценцию у 140 различных аминокислот в кристаллич. состоянии при обычной т-ре. В. Ермолаев

50440. **Спектр поглощения и магнитные свойства хлористого иттербия. Дике, Кроссуайт** (Absorption spectrum and magnetic properties of ytterbium chloride. Dieke G. H., Crosswhite H. M.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 10, 885—889 (англ.)

Исследован спектр поглощения монокристалла $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ при 4 и 77° К в первом порядке 6,3 *м* решетки (дисперсия ~ 5А/*мм*). В спектре найдены интенсивные и резкие линии в области 9700 А, соответствующие двум из трех возможных переходов из основного состояния ($^2F_{7/2}$) на штарковские подуровни верхнего состояния ($^2F_{5/2}$). Кроме основных линий, наблюдается много диффузных линий с коротковолновой стороны, интерпретируемых как комбинации электронных переходов с колебаниями решетки. Эта интерпретация подтверждается тем фактом, что характер расщепления этих линий в магнитном поле такой же, как и у основных, т. е. они принадлежат к одному и тому же электронному переходу. Исследование расщепления линий спектра в магнитном поле при различных ориентациях кристалла показало, что магнитная ось симметрии кристалла — возможно шестого порядка, перпендикулярна оптич. оси второго порядка и ее ориентация неодинакова для трех изученных электронных состояний. В спектре, полученном при 77° К, наблюдаются линии, соответствующие переходам из второй штарковской компоненты основного состояния, расположенной на расстоянии 132,8 *см*$^{-1}$ от первой. В. Алексанян

50441. **Спектры и квантовые состояния иона европия в кристалле. II. Спектры поглощения и флуоресценции монокристаллов нонагидрата этилсульфата европия. Сэр, Фрид** (Spectra and quantum states of the europic ion in crystals. II. Fluorescence and absorption spectra of single crystals of europic ethylsulfate nonahydrate. Sayre Edward V., Freed Simon), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 6, 1213—1219 (англ.)

Исследованы при 77° К спектры флуоресценции и поглощения монокристаллов нонагидрата этилсульфата европия в поляризованном свете при различных ориентациях кристалла. Из полученных данных по спектрам флуоресценции определен мультипольный характер переходов, энергии и квантовые числа участвующих в этих переходах состояний Eu^{3+}. Показано, что ион Eu^{3+} в изученном состоянии находится преимущественно в поле симметрии D_{3h}, создающемся за счет расположенных в непосредственной близости молекул воды. На это поле налагается более слабое поле симметрии C_{3k} кристаллич. ячейки. Все переходы с $\Delta J = \pm 1$ соответствуют переходам, разрешенным с магнитно-дипольным излучением, остальные — переходы с вынужденным электрич. дипольным излучением. Анализ спектров поглощения затруднен вследствие наложения компонент, появляющихся из-за расщепления верхних уровней. Часть I, РЖХим, 1957, 14388. В. Алексанян

50442. **Неплоские силовые постоянные бензола. Какиути, Симаноути** (Out-of-plane force constants of benzene. Kakiuti Yuzo, Shimanouchi Takehiko), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1252—1254 (англ.)

Известные из спектров частоты неплоских колебаний C_6H_6, *симм*-$C_6H_3D_3$ и C_6D_6 использованы для вычисления силовых постоянных по методу наименьших квадратов. Исходными служили силовые постоянные, найденные Миллером и Крауфордом (Miller F. A., Crawford B. L., Jr, J. Chem. Phys., 1946, 14, 282). Вычислены значения силовых постоянных (10^5 *дн/см*): C—H 0,402; C—C 0,181; C—H, C—H —0,073; C—C, C—C —0,012; C—H, C—C —0,131. Учитывались только взаимодействия связей в орто-положениях. С указанными силовыми постоянными вычислены частоты неплоских колебаний C_6H_6, C_6H_5D, *n*-$C_6H_4D_2$, *симм*-$C_6H_3D_3$, *n*-$C_6H_2D_4$, C_6D_6. М. Ковнер

50443. **Исследование инфракрасных спектров паров уксусной кислоты и уксусной кислоты-*d* и отнесение колебательных частот к мономерной форме кислот. Уилмсхерст** (Infrared investigation of acetic acid and acetic acid-d vapors and a vibrational assignment for the monomeric acids. Wilmshurst J. K.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1171-1173 (англ.)

Исследованы ИК-спектры паров CH_3COOH (I) и

CH_3COOD (II) при т-рах 150, 105, 65 и 25° в области 2—25 μ. Дано следующее отнесение частот в $см^{-1}$ (в скобках значения для II). A': вал. кол. О—Н 3577 (2640), антисимм. вал. кол. CH_3 2997 (2957), симм. вал. кол. CH_3 2961 (2929), вал. кол. С—О 1799 (1792), антисимм. деф. кол. CH_3 1401 (1387), симм. деф. кол. CH_3 1340 (1323), вал. кол. С—О 1279 (1272), деф. кол. СОН 1192 (959), деф. кол. CH_3 990 (~995), вал. кол. **С—С** 846 (837), деф. кол. ОСО 654 (654), деф. кол. CO_2 536 (536); A'' антисимм. вал. кол. CH_3 3048 (3058), антисимм. деф. кол. CH_3 1445 (1464), деф. кол. CH_3 1068 (1057), деф. кол. CO_2 582 (582). Сделано заключение, что при 25° молекулы I и II димеризованы, при 150° — мономерны, а при 65 и 105° димеры и мономеры находятся в отношении 2 : 1 и 1 : 2 соответственно. Интенсивность полос 1752, 1434, 946 и 895 $см^{-1}$ с ростом т-ры уменьшается; при 150° полосы полностью исчезают, а полоса 1299 $см^{-1}$ смещается к 1279 $см^{-1}$. Автор относит последнюю к мономеру. Интенсивность полос 1731, 1329, 1067 и 703 $см^{-1}$ в спектре II с повышением т-ры уменьшается. Эти полосы приписаны димеру. О. Ульянова

50444. Инфракрасные спектры поглощения уксуснокислой, пропионовокислой и маслянокислой меди. Лакшманан (Infra-red absorption spectra of copper acetate, copper propionate and copper butyrate. Lakshmanan B. R.), J. Indian Inst. Sci., 1956, **(A—B) 38**, № 4, A217—A219 (англ.)

Получены ИК-спектры поглощения уксуснокислой (I), пропионовокислой (II) и маслянокислой (III) меди в нуйоле в области 600—5000 $см^{-1}$ с призмой из NaCl. Дано следующее отнесение частот ($см^{-1}$): вал. кол. С—Н 2920; 1376, 1346, 1319 в III и 1377, 1305 в II деф. кол С—Н в группах С—$(CH_3)_2$; 1600 и 1420 симм. и асимм. кол. карбоксилатного иона (их обертоны у 4700 и 2760); 1610—1550 и 1300—1420 кол. карбонильных групп; 1265, 1165 в I, 1246, 1155 в II и 1269, 1213, 1165 в III вал. кол. С—О; 900—1000 вал. кол. С—С; 800—900 симм. деф. кол. групп СОО; 700—800 и 670 кол. карбоксильных и алкильных групп. Полоса поглощения у 3440 $см^{-1}$ связана с колебаниями молекул кристаллизационной воды. Е. Покровский

50445. ИК-спектры поглощения и спектры комбинационного рассеяния фурилальдегида в различных физических состояниях. Суэтака (Spettri Raman e d'assorbimento infrarosso dell'aldeide furilica in stati fisici diversi. Suetaka Wataru), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 8-9, 783—796 (итал.)

Исследованы ИК-спектр поглощения фурфурола (I) в газообразном (при 170°), жидком и твердом (—70°) состояниях и в виде р-ров в CCl_4, $CHCl_3$, C_6H_6, C_6H_5Cl, $C_6H_5NO_2$, CH_3OH, CS_2, C_6H_{12}, пиридине, CH_3CN, C_6H_5OH и этилацетате, а также спектры комб. расс. твердого и жидкого I и его смесей с $CHCl_3$ и CH_3CN. Приведены таблицы характеристич. частот ИК-спектров и спектров комб. расс. в интервале 21—3403 $см^{-1}$ и кривые ИК-спектров газообразного и жидкого I. Наблюдая изменения отношения интенсивностей обоих компонент дублета карбонильной группы (~ 1680 $см^{-1}$) и дублета, относящегося к валентным колебаниям связей С—Н фуранового цикла (~ 1470 $см^{-1}$), как при изменении физ. состояния I, так и конц-ии I в р-рах, автор отвергает поворотную изомерию как причину раздвоения указанных спектральных полос и присоединяется к мнению Ролла и др. (Rolla и др., Rend. Accad. Lincei, 1952, **12**, 8, 92), что раздвоение вызвано эффектом возмущения. А. Сергеев

50446. Спектральный конформационный анализ некоторых моногалоидзамещенных циклогексанов. Клебу, Лоте, Лунне (Spectroscopic conformational analysis of some monohalogenated cyclohexanes. Klaeboe Peter, Lothe Johan J., Lunde K.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 9, 1465—1474 (англ.)

Изучались ИК-спектры и спектры комб. расс. монохлор-(I), монобром-(II) и монофторциклогексанов (III) в жидком и твердом состояниях. I и II в жидком состоянии находятся в виде двух структурных изомеров *Э*- и *А*-, с преобладанием *Э*-конформации. *Э*- и *А*-конформации I найдены также и в промежуточной куб. (вращающей) модификации. Объясняется это низким энергетич. барьером превращения одной конформации в другую, так что в куб. модификации такие превращения происходят так же свободно, как и в жидком состоянии. В твердой анизотропной модификации I и II находятся только в одной конформации. Куб. модификация для II не получена. III в жидкой фазе в куб. и анизотропной модификациях находится только в виде одной конформации. В этом случае превращение одной конформации в другую сильно заторможено вследствие возникновения межмолекулярной связи > С—Н ··· F—C <. Дано отнесение частот. С. Яровой

50447. Инфракрасный спектр сульфаминовой кислоты. Бичелли (Lo spettro infrarosso dell'acido solfammico. Bicelli Luisa), Ann. chimica, 1956, **46**, № 7-8, 563—570 (итал.)

Исследован ИК-спектр поглощения (СП) кристаллич. сульфаминовой к-ты (I) в области 2—15 μ. Приведены кривые СП и частоты ИК, а также спектров комб. расс. (РЖХим, 1954, 39172, 39173). На основании установленного ранее (Kanda F. K., King A. J., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 2315) факта, что решетка I построена из амфотерных ионов $H_3N^+ — SO_3^-$, с тетраэдрич. расположением атомов О вокруг S и Н вокруг N и междумолекулярными связями типа NH...O и сопоставления со спектрами комб. расс., все найденные частоты отнесены при помощи метода локальной симметрии к валентным (плотностью симметрич. и вырожденным) и деформационным колебаниям групп $N — SO_3^-$ и H_3N^+. Обсуждено влияние на ИК-СП специфич. симметрии кристаллич. решетки I, а также Н-связей. А. Сергеев

50448. Спектр комбинационного рассеяния, анализ нормальных координат и термодинамические свойства триметиленоксида. II. Цюрхер, Гюнтхард (Raman-Spektrum, Normalkoordinatenanalyse und thermodynamische Eigenschaften von Trimethylenoxyd. II. Zürcher R. F., Günthard Hs. H.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 89—101 (нем.; рез. англ.)

Новое исследование спектра комб. расс. жидкого триметиленоксида приводит к следующим значениям частот ν (первая цифра) и степеней деполяризации ρ: 838; 0,90; 931; 0,89; 986; 0,83; 1029; 0,24; 1140; 0,73; 1185; 0,78; 1229; —; 1283; 0,70; 1340; 0,34; 1455; 0,86; 1498; 0,84; 2468; —; 2561; 0,39; 2668; 0,34; 2883; 0,36; 2951; 0,43; 2972; 0,51; 3001; 0,61. Классификация основных частот по представлениям группы симметрии C_{2v} имеет вид: $8A_1 + 4A_2 + 6B_1 + 6B_2$. Произведен расчет этих частот при следующих значениях длин связей, углов и силовых постоянных: СО 1,46; СС 1,54; СН 1,09А; СОС 94,5°; ССО 88,5°; ССС 88,5°; НСН 109°23′; СС 4,15; СО 4,53; СН $4{,}79 \cdot 10^5$ *дн/см*; ССС 0,91; СОС 0,69; ССО $0{,}80 \cdot 10^{-11}$ *эрг/рад²*. Силовые постоянные деф. кол. групп CH_2 f_δ, f_t, f_r, f_w и силовая постоянная крутильного колебания ν_{b_2} (СССО) приняты равными 0,67; 1,326; 1,05; 0,663 и $0{,}11 \cdot 10^{-11}$ *эрг/рад²*. На основании значений ρ анализа составных частот и расчета основных частот предложено полное отнесение последних к типам симметрии и к колебаниям связей и углов молекулы. Для частоты $\nu_{b'}$ (СССО)

получены два возможных значения: 60 и 184 *см*$^{-1}$. При найденных значениях ν и при указанных двух значениях частоты ν_{b_2} вычислены термодинамич. функции $(H^\circ - H_0^\circ)/T$, $-(G^\circ - H_0^\circ)/T$, S°, C_p° в интервале т-р 298,16—1000° K. Сравнение этих величин с калориметрич. данными позволит сделать выбор между двумя значениями ν_{b_2}. Часть I, РЖХим, 1957, 25787. М. Ковнер

50449. Спектры комбинационного рассеяния и силовые постоянные GeJ_4 и SnJ_4. Штамрейх, Форнерис, Таварис (Raman spectra and force constant of GeI_4 and SnI_4. Stammreich H., Forneris Roberto, Tavares Yara), J. Chem. Phys., 1956 25, № 6, 1278—1279 (англ.)

Измерены частоты, интенсивности и деполяризации в спектрах комб. расс. GeJ_4 и SnJ_4 и предложена классификация частот по представлениям группы симметрии T_d: GeJ_4 60(10, *dp*)*E*; 80(10, *dp*)F_2; 159(8, *p*)A_1; 264(2, *dp*)F_2. SnJ_4 47(10, *dp*)*E*; 63(10, *dp*)F_2; 149(8, *p*)A_1; 216(2, *dp*)F_2. Расчет частот выполнен с помощью комбинированной системы центральных и валентных сил при следующих значениях силовых постоянных k_{xy}, k_α, k_{xx}, k_2 (10^5 *дн/см*): GeJ_4 1,414; 0,047; 0,117; —0,009; SnJ_4 1,351; 0,026; 0,075; —0,010. М. Ковнер

50450. Спектры комбинационного рассеяния и инфракрасные спектры поглощения тетраокиси осмия. Вудуорд, Робертс (The Raman and infra-red absorption spectra of osmium tetroxide. Woodward L. A., Roberts H. L.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 5, 615—619 (англ.)

Получены спектры комб. расс. жидкого OsO_4 при 60° и ИК-спектры кристаллич. OsO_4 (I). Найдены 3 частоты (в *см*$^{-1}$): 335 $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$, 954 $\nu_3(F_2)$ и 965 $\nu_1(A_1)$. Характеристика частот позволяет сделать вывод о тетраэдрич. строении $(T_d)OsO_4$. Сопоставление полученных спектров со спектрами водн. р-ров ReO_4^- и WO_4^{2-} показывает их полную аналогию в расположении и характеристике линий. Это дало основание авторам заключить о тетраэдрич. строении ионов ReO_4^- и WO_4^{2-}, что не согласуется с прежним предположением об их октаэдрич. строении (O_h). (Fonteyne, Natuurw. Tijdschr. (Belg.), 1938, 20, 20, Gupta, Indian J. Phys., 1938, 12, 223). Ю. Егоров

50451. Колебательные спектры некоторых производных серной кислоты. Зиберт (Schwingungsspektren einiger Derivate der Schwefelsäure. Siebert Hans), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1957, 289, № 1-4, 15—28 (нем.)

Исследованы спектры комб. расс. водн. р-ров $NaNH_2SO_3$ (I), $Na_2NH(SO_3)_2$, $K_3N(SO_3)_2$ (II), $NaHSO_4$, KCH_3SO_4 (III), $NaFSO_3$ (IV) и ИК-спектры твердого $NaCH_3SO_3$ I, $K_2NH(SO_3)_2$ (V), $Na_3N(SO_3)_2 \cdot 12H_2O$ и III, полученные в области 600—4000 *см*$^{-1}$ методом прессования с KBr. Дано отнесение частот к основным колебаниям сульфатной группы XSO_3^- (*см*$^{-1}$): X — CH_3; A_1 1055 $\nu_s(SO_3)$, 790 ν (SC), 531 $\delta_s(SO_3)$, *E* 1200 $\nu_{as}(SO_3)$, 562 $\delta_{as}(SO_3)$, 348 ρ (SO_3); X — NH_2, A_1 1051 $\nu_s(SO_3)$, 813 ν(SN), 564 $\delta_s(SO_3)$, *E* 1191 и 1251 $\nu_{as}(SO_3)$, 591 $\delta_{as}'(SO_3)$, 401 ρ(SO_3); X — OH, A_1, 1051 $\nu_s(SO_3)$, 887 ν(SO), 594 $\delta_s(SO_3)$, *E* 1200 $\nu_{as}(SO_3)$, 594 $\delta_{as}(SO_3)$, 429 ρ(SO_3); X — CH_3O, A_1 1063 $\nu_s(SO_3)$, 781 ν(SC), 599 $\delta_s(SO_3)$, *E* 1221 и 1257 $\nu_{as}(SO_3)$, 615 $\delta_{as}(SO_3)$, 413 и 438 ρ(SO_3); X — F, A_1, 1082 $\nu_s(SO_3)$, 786 ν(SF), 566 $\delta_s(SO_3)$, *E*, 1286 $\nu_{as}(SO_3)$, 592 $\delta_{as}(SO_3)$, 409 ρ (SO_3). Из полученных ранее (РЖХим, 1955, 11110, 31032) значений $\nu_{as}(SO_n)$ и силовой постоянной связи SO (f_{SO}) у соединений с известным порядком связи SO (N_{SO}) выведено ур-ние: $f_{SO} = 0{,}53 (\nu_{as})^2$ *дн/см*, позволяющее по $\nu_{as}(SO_n)$ вычислять f_{SO} и оценивать N_{SO}. Приводятся следующие $f_{SO} \cdot 10^5$ *дн/см* и N_{SO} для ионов: I 7,90 и 1,65, V 8,08 и 1,68, II 7,03 и 1,51, III 8,14 и 1,69, IV 7,63 и 1,60. Обсуждаются факторы, влияющие на характер вязи SO. Е. Попов

50452. Исследование химического равновесия при помощи спектров комбинационного рассеяния. Обнаружение образования смесей молекул типа AX_2Y при смешивании $AsBr_3$ с $AsCl_3$ и PJ_3 с PBr_3. Дельволь, Шиллинг (Étude d'équilibres chimiques au moyen de l'effet Raman. Mise en évidence de la formation de molécules mixtes de type AX_2Y lors du mélange de $AsBr_3$ et $AsCl_3$ et de PI_3 et PBr_3. Delwaulle Marie-Louise, Schilling Gunther), C. r. Acad. sci., 1957, 244, № 1, 70—72 (франц.)

С помощью спектров комб. расс. было показано, что в смесях $AsBr_3$ с $AsCl_3$ образуются молекулы $AsClBr_2$ и $AsCl_2Br$, а в смесях PJ_3 с PBr_3 образуются молекулы $PBrJ_2$ и PBr_2J. Спектр смеси PJ_3 и PBr_3 возбуждался линиями A 5460 Hg или He 5876 A. Присутствие молекул $PBrJ_2$ обнаружено по линиям 88, 100, 118 и 132 *см*$^{-1}$; PBr_2J по линиям 102, 108, 147 и 331 *см*$^{-1}$; $AsCl_2Br$ по линиям 129, 142, 178 и 282 *см*$^{-1}$; $AsClBr_2$ по линиям 103 и 154 *см*$^{-1}$. Е. Покровский

50453. Интенсивности колебаний в галогенпроизводных метана. II. Метиленбромид и метилениодид. Сингх, Стрейли (Vibrational intensities in halogenated methanes. II. Methylene bromide and methylene iodide. Singh Nand Lal, Straley Joseph W.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 3, 490—494 (англ.)

Измерены абс. интегральные интенсивности полос поглощения колебаний ν_6, ν_7, ν_8 и ν_9 в ИК-спектрах CH_2Br_2 и CH_2J_2 (в *гц*): 14.6 и 37.2·10^{10} (ν_6), 48,2 и 77.9·10^{10} (ν_7), 1003 и 473·10^{10} (ν_8), 616 и 1109·10^{10} (ν_9). Найденные величины вместе с литературными данными по силовым постоянным CH_2Br_2 и CH_2J_2 использованы для расчета μ_{CH}, μ_{C-Hal}, $\partial\mu_{CH}/\partial r_{CH}$ и $\partial\mu_{CX}/\partial r_{CX}$. Получающиеся в ходе расчета неопределенности в знаке величин частично удалось устранить, используя два соотношения: $\mu_{CH} - \mu_{CBr} = 1{,}256D$ и $\mu_{CH} - \mu_{CJ} = 0{,}944\,D$. Получены следующие результаты: CH_2Br_2, $\mu_{CH} = +0{,}55\ D$, $\mu_{CBr} = -0{,}70\ D$, $\partial\mu_{CH}/\partial r_{CH} = +0{,}17$ или $0{,}10 \cdot 10^{-10}$, $\partial\mu_{CBr}/\partial r_{CBr} = +3{,}27 \cdot 10^{-10}$, CH_2J_2, $\mu_{CH} = -0.5\ D$ (колебания симметрии B_1), $+0{,}86\ D$ (колебания симметрии B_2), $\partial\mu_{CH}/\partial r_{CH} = +0{,}2$ или $-0{,}2 \cdot 10^{-10}$, $\partial\mu_{CJ}/\partial r_{CJ} = +2{,}1 \cdot 10^{-10}$. Значение μ_{CJ} принято равным нулю. Сообщение см. РЖХим, 1956, 57266. В. Алексанян

50454. Чистые вращательные спектры CO, NO и N_2O между 100 и 600 μ. Палик, Нарахари-Рао (Pure rotational spectra of CO, NO, and N_2O between 100 and 600 microns. Palik E. D., Narahari Rao K.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1174—1176 (англ.)

Впервые наблюдены в области 100—600 μ чисто вращательные линии CO ($J = 3 - 23$), N_2O ($J = 19 - 40$) и NO ($J = 5^1/_2 - 24^1/_2$) с разрешением 0,8 *см*$^{-1}$. Для молекулы NO получены вращательные постоянные основного состояния: $B_0 = 1{,}6959$ *см*$^{-1}$, $D_0 = 6{,}0 \cdot 10^{-6}$ *см*$^{-1}$. Предлагается использовать линии CO и N_2O для калибровки спектрометров в области длин волн, > 300 μ. В. Дианов-Клоков

50455. Измерение полосы аммиака при 1,98 μ. Хёйслер (Étalonnage de la bande de l'ammoniac à 1,98 μ. Haeusler Claude), C. r. Acad. sci., 1955, 240, № 5, 507—508 (франц.)

Исследована полоса поглощения газообразного аммиака около 1,98 μ. Полоса имеет сложную структуру вследствие наложения ряда составных частот: $\nu_1 + \nu_4 = 4963{,}4$ *см*$^{-1}$ (тип E); $\nu_3 + 2\nu_2 = 5011$ *см*$^{-1}$ (тип E); $\nu_3 + \nu_4 = 5041{,}5$ *см*$^{-1}$ (тип E + A). Близость частот обусловливает значительный резонанс Ферми. Приведена таблица 27 компонент полосы; частоты от 4927,3 до 5134,5 *см*$^{-1}$. Т. Бирштейн

50456. Исследование радиочастотного спектра Li^6Cl методом электрического резонанса в молекулярных пучках. Марпл, Тришка (Radio-frequency spectra of Li^6Cl by the molecular beam electric resonance method. Marple D. T. F., Trischka J. W.), Phys. Rev., 1956, **103**, № 3, 597—611 (англ.)

Методом электрич. резонанса в мол. пучках исследованы переходы между уровнями сверхтонкой структуры состояния $J = 1$ в Li^6Cl^{35} и Li^6Cl^{37}. Для каждого колебательного состояния каждой изотопной молекулы имели место три группы линий. В нулевом поле имел место лишь двухквантовый процесс (одноквантовый запрещен), при 15,32 *в/см* — как одноквантовый, так и двухквантовый процессы, при 384 *в/см* наблюдается группа из 6 линий, а при 231 *в/см* появляется 7-я линия. При идентификации спектров учитывалось электрич. квадрупольное (eQq/h) и спин-вращательное (C/h) взаимодействие ядра Cl. Найдено (1-я цифра для $v = 0$; 2-я $v = 1$; 3-я $v = 2$; 4-я $v = 3$): для Li^6Cl^{35} $(eQq/h)_{Cl}$: $-3071{,}72 \pm 0{,}61$; $-3479{,}3 \pm 1{,}7$; $-3873{,}0 \pm 1{,}8$; -4250 ± 11 *кгц*; $(C/h)_{Cl}$ $2{,}07 \pm 0{,}10$; $2{,}22 \pm 0{,}20$; $2{,}19 \pm 0{,}21$ *кгц*; $\mu^2 A \cdot 10^{76}$ ед. CGS: $1774{,}26 \pm 0{,}28$; $1840{,}26 \pm 0{,}40$; $1909{,}3 \pm 0{,}6$; $1980{,}6 \pm 0{,}9$; для Li^6Cl^{37} $(eQq/h)_{Cl}$ $-2419{,}9 \pm 2{,}4$; $-2736{,}6 \pm 5{,}4$ *кгц*; $(C/h)_{Cl}$ $1{,}88 \pm 0{,}30$; $1{,}60 \pm 0{,}34$ *кгц*; $\mu^2 A \cdot 10^{76}$ ед. CGS: $1788{,}24 \pm 0{,}40$; $1854{,}9 \pm 0{,}6$; $1924{,}7 \pm 0{,}7$; $(eQq)_{Cl^{35}}/(eqG)_{Cl^{37}} = 1{,}2694 \pm 0{,}0013$; $1{,}2714 \pm 0{,}0025$; $\mu^2 A (Li^6Cl^{37}) / \mu^2 A \times (Li^6Cl^{35}) = 1{,}00788 \pm 0{,}00027$; $1{,}0081 \pm 0{,}001$. Здесь μ — дипольный момент, A — момент инерции. Полученное значение квадрупольного взаимодействия Li^6Cl^{35} может быть представлено в виде $eqQ = eq^{\circ}Q + (eq^vQ)_1 (v + {}^1/_2) + (eq^vQ)_2 (v + {}^1/_2)^2$, где $lq^{\circ}Q = -2873{,}2$ *кгц*; $(eq^vQ)_1 = -386{,}6$ *кгц*; $(eq^vQ)_2 = -5{,}25$ *кгц*. По величине постоянной спин-вращательного взаимодействия определено магнитное поле H_R в месте ядра Cl. В молекуле Li^6Cl^{35} при $v = 0$ $H_R = 4{,}96 \pm 0{,}23$ *гс*. Отношение $H_R (Li^6Cl^{35})$ к $H_R (Li_6F^{19})$ равно 0,54, что близко к отношению $A(Li^6F^{19})/A(Li^6Cl^{35}) = 0{,}51$. По величине $\mu^2 A$ и μA найдено для Li^6Cl^{35} $\mu = 5{,}9 \pm 1{,}3$ D; $r = 2{,}4 \pm 0{,}4$ A. По зависимости интенсивности линий от v найдено значение колебательной постоянной $\omega_e = 536 \pm 60$ *см*$^{-1}$. Обнаружен радиочастотный квадратичный эффект Штарка, т. е. смещение частоты линий под действием радиочастотного поля, и разработана теория этого эффекта путем решения временного ур-ния Шредингера, учитывающего взаимодействие дипольного момента молекул с постоянным и радиочастотным полем E. Рассмотрен случай, когда молекула является жестким диполем с одним ядром, обладающим квадрупольным моментом. При этом постоянное и радиочастотное поля невелики, так что достаточно приближение слабого поля. Исследован также случай, когда возмущение, вызванное постоянным полем велико, так что квадрупольным взаимодействием можно пренебречь. Задача решена для одноквантовых и двухквантовых переходов. Во всех случаях к ранее определенной резонансной частоте добавляется член, пропорциональный E^2. Для двухквантовых переходов как основной член, так и зависящий от E^2 вдвое меньше, чем для одноквантовых. Экспериментально найденные значения коэф. в радиочастотном эффекте Штарка лежат в пределах $\pm 10^{-2} - \pm 6 \cdot 10^{-2}$ *кгц/в*^{2}. Т. Бирштейн

50457. Определение молекулярных постоянных и постоянных ядерномолекулярных взаимодействий Li^7F^{19} посредством метода электрического резонанса в молекулярных пучках. Бронстейн, Тришка (Molecular constants and nuclear-molecular interactions of Li^7F^{19} by the molecular beam electric resonance method. Braunstein R., Trischka J. W.), Phys. Rev., 1955, **98**, № 4, 1092—1098 (англ.)

Методом электрич. резонанса в мол. пучках исследована сверхтонкая структура радиочастотного спектра L^7F^{19}. Исследованы переходы $(J, m_y) \rightarrow (J, m_y') : (1,0) \rightarrow (1, \pm 1)$ и двухквантовый $(2,0) \rightarrow (2, \pm 2)$ для колебательных состояний $v = 0$ и $v = 1$. Несмотря на неполное разрешение сверхтонкой структуры (для перехода $(1,0) \rightarrow (1, \pm 1)$ $v = 0$ 7 линий вместо 11, для перехода $(2,0) \rightarrow (2, \pm 2)$ $v = 0$ 5 линий вместо 7), авторы нашли все основные постоянные ядерномолекулярных взаимодействий. Найдено (*кгц*): $(eQq)_{Li^7} = 412{,}0 \pm 7{,}0$; постоянные спин-вращательного взаимодействия $C_{F^{19}} = 32{,}9 \pm 1{,}0$; $C_{Li^7} = 2{,}2 \pm 0{,}6$; постоянная ядерного диполь-дипольного взаимодействия $g_1 g_2 (\mu_N)^2 / r^3 = 12{,}8$ (r — междуядерное расстояние) для состояния $v = 0$ и соответственно $412{,}0 \pm 7{,}0$; $32{,}4 \pm 1{,}0$; $1{,}8 \pm 0{,}6$ и $11{,}3 \pm 2{,}0$ для $v = 1$. Путем исследования эффекта Штарка найдено произведение квадрата дипольного момента на момент инерции $(\mu^2 A) \cdot 10^{-76}$ ед. CGS $837{,}1 \pm 0{,}9$ ($v=0$); $872{,}3 \pm 1{,}0$ ($v = 1$). Найдено также $\mu = 6{,}6 \pm 0{,}3$ D ($v = 0$); $6{,}4 + 0{,}3$ D ($v = 1$); $r = 1{,}51 \pm 0{,}08$ A ($v = 0$); $1{,}57 \pm 0{,}08$ A ($v = 1$); колебательная постоянная $\omega_e = 646 \pm 32$ *см*$^{-1}$. Исследован также двухквантовый переход $(2,0) \rightarrow (2, \pm 2)$ в Li^6F^{19} и найдено $\omega_e = 756 \pm 38$ *см*$^{-1}$; $(\mu^2 A) \cdot 10^{-76}$ ед. CGS $747{,}6 \pm 1{,}0$. Т. Бирштейн

50458. Дальнейшее распространение методов микроволновой спектроскопии на субмиллиметровый диапазон. Кауан, Горди (Further extension of microwave spectroscopy in the submillimeter wave region. Cowan Monroe, Gordy Walter), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 551—552 (англ.)

Ранее разработанная методика измерения спектров молекул в миллиметровом и субмиллиметровом диапазоне (РЖХим, 1955, 1706, 33853, 34851, 1956, 60781) распространена на диапазон длин волн до 0,587 *мм*. Переходы OCS наблюдались до $J = 41 \rightarrow 42$. В диапазоне 0,778 *мм* исследован переход $J = 0 \rightarrow 1$ в HJ^{127}, имеющий триплетную сверхтонкую структуру. Найдено eqQ $(J^{127}) = 8131{,}0 \pm 1{,}0$ *Мгц*; постоянная ядерного магнитного взаимодействия $G (J^{127}) = 0{,}26$ *Мгц*; $B_0 = 192\,658{,}6$ *Мгц*; $B_e = 195\,229{,}1$ *Мгц*; $r_0 = 1{,}61970$ A; $r_e = 1{,}60904$ A. При 345 802 *Мгц* измерена частота перехода $J = 2 \rightarrow 3$ в $C^{12}O^{16}$. Найдено путем совмещения трех линий переходов с различными J $D_0 = 0{,}1888$ *Мгц*. Т. Бирштейн

50459. Микроволновые спектры тиофена, 2- и 3-монодейтеро-, 3,3′-дидейтеро- и тетрадейтеротиофена. Структура молекул тиофена. Бак, Кристенсен, Раструп-Андерсен, Танненбаум (Microwave spectra of thiophene, 2- and 3-monodeutero, 3,3′-dideutero, and tetradeuterothiophene. Structure of the thiophene molecule. Bak Børge, Christensen Daniel, Rastrup-Andersen John, Tannenbaum Eileen), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 892—896 (англ.)

В диапазоне 17,5—29,1 *кМгц* исследован спектр тиофена (I) и его дейтерированных производных. Измерены и идентифицированы переходы от $J = 1$ до $J = 12$ типа $\Delta J = 1$; $\Delta K_1 = 0$; $\Delta K_1 = 1$ в **I**, 2- и 3-дейтеро-I (**II** и **III**) 3,3′-дидейтеро-I (**IV**) и тетра-

дейтеро-I (V), а также переходы с $J = 1{,}2$ в $C_4H_4S^{34}$ (VI), C^{13} (2) C_3H_4S и C^{13} (3) C_3H_4S. Найдены следующие значения моментов инерции (в ат. ед. массы × × А²): I_a 62,8568; 67,9654; 64,3422; 66,3622; 76,7313; I_b 93,2944; 93,3721; 98,3781; 102,8549; 103,0402; I_c 156,2164; 161,4015; 162,7836; 199,2840; 179,8299; ΔI 0,0652; 0,0640; 0,0633; 0,0669; 0,0584 для I — V, соответственно. Параметр асимметрии k для I — V равен —0,09182; 0,05994; —0,14420; —0,16713; 0,10929. Полагая величину I_a для VI равной I_a для I, авторы находят для VI $I_b = 95{,}8611$; $I_c = 158{,}7190$; $\Delta I = 0{,}001$ ат. ед. массы · А²; $k = -0{,}14009$. Малое, почти одинаковое значение ΔI для I — V, указывает на плоскую структуру I. При расчете параметров молекулы I предлагалось, что для молекул $C^{13}C_3H_4S$ $\Delta I = 0{,}0652$. Найдено C(2)—H(2) 1,085 А; C(3)—H(3) 1,079 А; C(2)—S 1,718 А; C(2)—C(3) 1,352 А; C(3)—C(4) 1,455 А; ∠C(5)—S—C(2) 91°18′; ∠S—C(2)—C(3) 112°36′; ∠C(2)—C(3)—(C(4) 111°45′, ∠S—C(2)—H(2) 119°06′; ∠C(4)—C(3)—H(3) 123°30′. Найденная длина C=C связи в I 1,352 А вместе с величиной дипольного момента I 0,6 *D* указывает, что из двух возможных значений длины нормальной C=C связи 1,353 и 1,331 А следует выбрать второе. Описано получение дейтеротиофенов.

Т. Бирштейн

50460. Частоты ядерного квадрупольного взаимодействия брома, йода и индия. Людвиг (Some bromine, iodine, and indium nuclear quadrupole interaction frequencies. Ludwig G. W.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 159—171 (англ.)

Исследован чисто квадрупольный резонанс ядер, Br^{79} и J^{127} в ряде производных бромбензола и йодбензола при комнатной т-ре. Измеренные резонансные частоты лежат в интервале 254—302 *Мгц* для Br^{79} и 261—316 *Мгц* для J^{127}. Наблюдается корреляция между частотами J и Br и постоянной Гамметта σ. Исследованы также квадрупольные спектры Br^{79} в замещенных ди- и трибромбензола. В *симм*-трибромфеноле наблюдались три резонансные частоты равной интенсивности при 275,96; 277,17 и 284,40 *Мгц*. Для согласования со значением σ следует предположить, что ядро Br, расположенное в пара-положении относительно OH, дает одну из низших резонансных частот. Сильное различие частот двух ядер Br, в орто-положении к группе OH, не может быть обусловлено кристаллич. полем и является внутримолекулярным эффектом, вследствие заторможенности вращения группы OH и наличия у нее преимущественных положений, так что ядра Br оказываются не эквивалентными. Это подтверждается наличием *цис-транс*-изомерии у *о*-галогенофенолов. Квадрупольные спектры других ди- и трибромфенолов также могут быть интерпретированы при учете заторможенности вращения группы OH. Замена в 2,6-дибром-4-нитрофеноле группы OH на группу ONa приводит к уменьшению расщепления на порядок, так как в первом случае внутримолекулярные взаимодействия имеют тенденцию поддерживать атом H вблизи орто-атома Br, а в соли Na такая тенденция отсутствует. Аналогичные результаты получены для производных ди- и трибромбензолов. В ряде замещ. йодбензолов измерены 2 резонансные частоты J^{127} (спин $^5/_2$), что позволило определить eQq (1740—2060 *Мгц*) и параметр асимметрии η (1—15%). В орто-замещенных основной вклад в асимметрию дает взаимодействие атома J с заместителем. В случае пара- и мета-замещенных существенную роль играет характер связи J—C. Наблюдается приближенная корреляция между η и числом несбалансированных p электронов $U_p = eQq/(eQq)_p$, которое меняется в рассмотренных соединениях в пределах 75,8—89,8%. Двоесвязность связи J—C $[8(U_p)_0\eta/15)$ меняется от 0,5 до 3,5%. Ионный характер связи $1-(U_p)_0(1+\eta/5)$ лежит в пределах 5—21%. Исследовался также квадрупольный резонанс J^{127} в некоторых неорганич. соединениях: HJO_3 $eQq = 1126{,}6 \pm 0{,}1$ *Мгц*; $\eta = 45{,}09 \pm 0{,}2\%$; $U_p = 49{,}1\%$; KJO_3 $eQq = 962{,}7—969{,}0$ *Мгц*; $\eta \leqslant 0{,}08\%$; $U_p = 42{,}0—42{,}3\%$; $Ca(JO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $U_p = 43{,}2—44{,}7\%$; $O_2JC_6H_5$ $eQq = 1045{,}9$ *Мгц*; $\eta = 17{,}89\%$; $U_p = 42{,}6—45{,}6\%$. Ядро J в этих соединениях связано с тремя ядрами O, большое значение eQq указывает на гибридизацию. Большая величина η для HJO_3 позволяет исследовать переход $|\Delta m| = 2$. В InJ_3 наблюдались 3 пары резонансных частот J^{127}. Найдено $eQq = 771{,}8 \pm 0{,}1$; $1153{,}3 \pm 0{,}1$; $1156{,}4 \pm 0{,}1$ *Мгц*; $\eta = 23{,}55 \pm 0{,}02$; $\leqslant 0{,}01$; $\leqslant 0{,}01\%$; $U_p = 33{,}7$; 50,3; 50,4%, соответственно. В InI_3 наблюдались также 2 резонансные частоты In^{115} (спин $^9/_2$) при $26{,}93 \pm 0{,}04$ и $36{,}93 \pm 0{,}05$ *Мгц*; $eQq = 219{,}8 \pm 0{,}3$ *Мгц*; $\eta = 32{,}0 \pm \pm 4{,}0\%$.

Т. Бирштейн

50461. Ядерный квадрупольный резонанс Cl^{35} и Br^{79} в некоторых гетероциклических соединениях. Сигел, Барнс, Брей (Nuclear quadrupole resonances of Cl^{35} and Br^{79} in some heterocyclic compounds. Segel S. L., Barnes R. G., Bray P. J.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1286—1287 (англ.)

Измерены частоты чисто квадрупольного резонанса в N-хлорсукцинимиде (I), N-хлор-*n*-хинонимиде (II), 2,6-дибромо-N-хлорхинонимиде, 2-хлорпиридине и его хлоргидрате, 2-бром- и 3,5-дибромпиридинах, 2-хлорхинолине и его хлоргидрате, 6-хлор-, 4,7-дихлор- и 3-бромхинолинах. В I частота такая же, как в Cl_2, в соответствии с равенством электроотрицательностей Cl и N, но в II частота на 18% ниже, поскольку в II возможна повышенная плотность электронов на N. Положение частот в других соединениях рассмотрено путем привлечения индуктивного эффекта и двоесвязности. В хлоргидратах частоты на 10% выше.

В. Бендерский

50462. Влияние примесей на квадрупольный резонанс. Дрейфус, Дотрепп (Effet d'impureté en résonance quadrupolaire. Dreyfus Bernard, Dautreppe Daniel), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 20, 1517—1520 (франц.)

Кроме обычных эффектов, возникающих при добавлении примесей в в-во, на котором изучается квадрупольный резонанс (смещение частоты резонанса и уширение линий), авторы наблюдали также уменьшение площади линии поглощения. Площадь линий определялась путем интегрирования производных этих линий; она пропорциональна числу поглощающих ядер. Измерения проделаны на ядрах Br^{79} в кристаллах *n* $C_6H_4Br_2$ (I); в качестве примеси использовались *n* $C_6H_4Cl_2$ (II), *n* C_6H_4ClJ и *n* $C_6H_4J_2$ (III). Добавление III уменьшает площадь линии поглощения по закону $I = I_0(1-c)^{N+1}$, где c — мол. конц-ия примеси; I_0 — площадь линии в отсутствие примеси, $N = 32$ при 300° K и $N = 28$ при 78° K. Эти результаты объясняются возникновением внутренних напряжений вокруг молекулы примеси из-за различия объемов молекул; благодаря этому частота резонанса ближайших ядер смещается настолько, что эти ядра не участвуют в поглощении; вне этого крит. объема влияние молекулы примеси проявляется в уширении линий. Уширение линий оказалось пропорциональным конц-ии примеси: $\sigma^2 = \sigma_0^2 + Ac$ (σ^2 — второй момент линии; A — константа, зависящая от т-ры). Найдены значения A: 66 σ_0^2 при 300° K и 206 σ_0^2 при 78° K. Для примеси III в II $N = 80$ и

для I в II $N = 160$. Эти числа коррелируют с числом молекул 34, 90, 188, содержащихся внутри куба с ребром, равным соответственно удвоенной, утроенной и учетверенной постоянной куб. решетки. К. Валиев

50463. Парамагнитное резонансное поглощение в нитрате гексапиридината меди. Абэ, Оцука (Paramagnetic resonance absorption in copper hexapyridine nitrate. Abe Hidetaro, Ohtsuka Mieko), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 8, 896 (англ.)

При комнатной т-ре и длинах волн переменного поля 0,65 и 3,23 *см* изучен спектр парамагнитного резонанса в безводн. монокристаллах $Cu(C_5H_5N)_6(NO_3)_2$. Спектр состоит из 4 линий, обязанных сверхтонкой структуре иона меди (спин ядра $^3/_2$). Положение центральной линии описывается аксиально-симметрическим g-тензором с главными значениями: $g_{\parallel} = 2{,}25 \pm 0{,}02$; $g_{\perp} = 2{,}05 \pm 0{,}02$, а линии сверхтонкой структуры — константами $|A| = 190 \pm 5$ *э*, $|B| < 15$ *э*. Ширина линий определяется внутрикристаллич. магнитными взаимодействиями и для каждой линии равна 150 ± 20 *э*; роль спин-решеточного взаимодействия незначительна даже при комнатной т-ре. Отмечается, что в изучаемой безводн. соли сверхтонкое взаимодействие иона меди больше, чем в гидратированных солях (100—130 *э*). К. Валиев

50464. Парамагнитные резонансные спектры некоторых солей меди (I). Абэ, Ано (Paramagnetic resonance spectra of some cupric salts (I). Abe Hidetaro, Ono Kazuo), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 9, 947—956 (англ.)

Исследованы спектры парамагнитного резонанса в монокристаллах $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O$ (**I**), $[Cu(En)_2]Cl_2 \cdot xH_2O$ (**II**) (En — этилендиамин), $[Cu(py)_m] \cdot SO_4 \cdot nH_2O$ (**III**), $[Cu(py)m](NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (**IV**) (py — пиридин) при комнатной т-ре, на длине волны переменного поля 32, 11, 6,5 и 5,4 *мм*. Для **I** и **II**, для которых известны кристаллич. структуры (РЖХим, 1956, 6195), определены главные значения тензора g-фактора (направления осей тензора и осей симметрии кристалла a, b, c совпадают) и ширины линии в направлениях a, b, c. В **I** кристаллич. поле имеет тетрагон. симметрию с осью вдоль линии $H_2O—H_2O$; такова же симметрия g-фактора. Измеренные значения $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ позволяют найти константу спин-орбитальной связи λ: в монокристалле **I** $\lambda = -390$ *см*$^{-1}$, тогда как в свободном ионе $\lambda = -852$ *см*$^{-1}$. Это свидетельствует о значительном уменьшении в кристаллах по сравнению с его значением для свободного иона, что можно объяснить примесью ковалентной связи в комплексе парамагнитного иона (РЖХим, 1956, 57270). При длине волны в 32 *мм* полная ширина линии равна 20 *э* (вдоль оси a), 31 *э* (вдоль оси c) и находится между этими значениями для поля, направленного вдоль оси b кристалла. Вычисленная же дипольная ширина линии равна 360 *э*. Видимо, линия сужается за счет сильных обменных взаимодействий между ионами меди. Найденное из т-ры Кюри обменное поле ($\Theta = 15°$) равно $5{,}2 \cdot 10^4$ *э*. Это обменное взаимодействие должно уменьшить ширину линии до 3,1 *э*. Наблюдаемая ширина линии (~ 30 *э*) обязана, по-видимому, наличию неразрешенной сверхтонкой структуры иона меди, а также уширению от спин-решеточного взаимодействия спинов и от анизотропии g-фактора. Менее детально изучены монокристаллы **II**, **III**, **IV**. Авторы считают возможным объяснить полученные результаты и без допущения ковалентных связей в комплексах иона меди, если пользоваться уменьшенным, по сравнению со значением для свободного иона, значением константы спин-орбитальной связи парамагнитного иона. К. Валиев

50465. Квадрупольный эффект в смешанных кристаллах галогенидов щелочных металлов. Кавамура, Оцука, Исиватари (The quadrupolar effect in alkali halide mixed crystals. Kawamura Hazimu, Otsuka Eizo, Ishiwatari Keiko), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 10, 1064—1072 (англ.)

В смешанных кристаллах NaBr-NaCl изучено влияние квадрупольного момента ядра на линию магнитного резонанса на ядрах Na (спин ядра 3/2). Постоянное поле было равно 3600 *э*. В куб. кристаллах типа NaCl с идеальной решеткой квадрупольная связь должна отсутствовать; она появляется за счет нарушений структуры решетки (дислокации, примеси, колебания атомов). Линия, обязанная переходу $I_z = {}^1/_2 \to -{}^1/_2$, лишь во втором приближении испытывает влияние квадрупольного момента ядра, а сателлитные линии ${}^1/_2 \to {}^3/_2$ и $-{}^1/_2 \to -{}^3/_2$ — уже в первом приближении. Поэтому форма и интенсивность сателлитов меняется при внесении в кристалл примесей. В опытах авторов примесью является ион галогена меньшей конц-ии. Показано, что ион Br, находящийся на месте третьего иона галогена, считая от Na, и создающий на ядре Na поле с градиентом $q \sim 10^{21}$ *см*$^{-3}$, уже влияет на сателлитные линии этого ядра. Из измерений найдена константа антиэкранирования для ядер Na, равная ~ 10. При приближении примесного иона к Na центральная линия асимметрично уширяется за счет возмущений, возникающих во втором приближении. Из измерений на монокристалле интервалов между центральной линией и сателлитами при различных ориентациях магнитного поля найдено, что ион Br^- создает на ядре Na градиент поля $1{,}4 \cdot 10^{23}$ *см*$^{-3}$, а ион Cl^- $2{,}0 \cdot 10^{23}$ *см*$^{-3}$. К. Валиев

50466. Влияние квадрупольного взаимодействия на ядерный магнитный резонанс. Мория (守谷亨), 物性論研究, Буссэйрон кэнкю, 1956, № 98, 207—211 (японск.)

50467. Определение знака константы непрямой ядерной спин-спиновой связи. Вильямс, Гутовский (Determination of the signs of nuclear spin — spin indirect coupling constants. Williams G. A., Gutowsky H. S.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1288—1289 (англ.)

Используя данные теории о том, что константа непрямой протон-протонной связи в молекулах положительна, авторы определяют знак этих констант для других пар ядер. Анализируется спектр магнитного резонанса системы связанных ядер: протон (1) и два ядра F (2, 3), имеющих различное хим. смещение. Расстояния между линиями в основном определяются числами $A_{12} + A_{13}$ и $A_{12} - A_{13}$ (A_{ij} — константа спин-спиновой связи ядер i, j). Из спектра 1,4-дифтор-2,5,6-трихлорбензола определены константы: $A_0^{HF} = 8{,}5$ *гц*, $A_m^{HF} = 6{,}2$ *гц* с одинаковым знаком (индексы Θ, m отличают случаи орто- и мета-ориентации спинов ядер). К. Валиев

50468. Вращение образца и эффекты модуляции поля в ядерном магнитном резонансе. Вильямс, Гутовский (Sample spinning and field modulation effects in nuclear magnetic resonance. Williams G. A., Gutowsky H. S.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 278—283 (англ.)

Исследовалась возможность усреднения статич. магнитных локальных полей H_2^0 упорядоченными динамич. процессами. Последние по эффективности в 2 раза уступают беспорядочным динамич. процессам. При комнатной т-ре наблюдались боковые линии резонанса (БЛР)$_1$ H^1 в воде, появляющиеся вследствие вращения

с частотой ν_S цилиндрич. образца в магнитном поле H с линейным градиентом $(\gamma/2\pi)\,dH/dr = 44{,}5$ *гцА/мм* или модуляции H с частотой ν_a 20 *гц* при частоте ν 17,735 *Мгц*, амплитуде и времени качания H 43 *мгс* и $t = 13$ сек. соответственно. БЛР расположены через промежутки ω_a/γ и по форме аналогичны линии основного резонанса. При возрастании ν_S расстояние между линией основного резонанса и БЛР увеличивается, $H_l{}^0$ усредняется и интенсивность БЛР уменьшается в 100 раз при $\nu_S \geqslant 5\sqrt{2}\gamma H_l{}^0/\pi^2$. У. Копвиллем

50469. Определение методом ядерного резонанса скорости электронного обмена между ионами Cu^{2+} и Cu^{2+} в растворах соляной кислоты. Мак-Коннелл, Уивер (Rate of electron exchange between cuprous and cupric ions in hydrochloric acid solutions by nuclear magnetic resonance. McConnell H. M., Weaver H. E., Jr), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 2, 307—311 (англ.)

Наблюдалась линия магнитного резонанса ядер Cu^{63} в р-рах CuCl и $CuCl_2$ в HCl. В чистых р-рах CuCl ширина линии $\Delta H = 8$*э* и время релаксации спинов ядер T_2 связаны соотношением: $1/T_2 = (\sqrt{3/2})\gamma\Delta H$ (для лоренцовых кривых), откуда в чистом р-ре $T_2 = 2\cdot10^{-5}$ сек. По мере добавления в р-р малых кол-в $CuCl_2$ линия быстро уширяется (в р-ре 1 *M* CuCl + 10^{-3} *M* $CuCl_2$ $\Delta H = 17$ *э* и $T_2 = 10^{-5}$ сек.). Наблюдаемое уширение вызвано электронным обменом между ионами Cu^{2+} и Cu^{+}. Время жизни иона Cu^{+}, определяемое только электронным обменом, равно $2\cdot10^{-5}$ сек. Для бимолекулярной р-ции обмена найдено $k = 0{,}5\cdot10^{8}$ *л/мольсек* и $t_{Cu^{+}} = 2\cdot10^{-8}$ сек.

К. Валиев

50470. Современное состояние применения ядерного магнитного резонансного поглощения для структурного анализа. Бейкер (The present status of high resolution NMR spectroscopy in analysis. Baker Edward B.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 4, 198—202 (англ.)

Обзор. Библ. 33 назв.

50471. Триазоловые комплексы кобальта. II. Камби, Палья (Complessi triazolici del cobalto. Cambi Livio, Paglia Ernestina), Atti. Accad. naz. Lincei. Rend. Cl. sci. fis., mat. e natur., 1956, **20**, № 6, 735—736 (итал.)

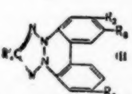
Измерены магнитные моменты 5-бромбензтриазоловых комплексов Co (в боровских магнетонах) $Co(C_6BrN_3H_3)_2$ 2,36 (на один атом Co), $\{Co^{(2+)}(C_6BrN_3H_3)_4\}_2Co^{2+}$ 3,58 (на три атома Co), соль, образующаяся при взаимодействии динитротетраммина с бромбензтриазолом 3,48 (на три атома Co), $NO_2(NH_3)_4Co(C_6BrN_3H_3)Cl$ — диамагнитен. Сообщ. I — РЖХим, 1956, 35614. **Е. Никитин**

50472. Дальнейшие магнитные исследования ароматических комплексов металлов. Фишер, Писберген (Weitere magnetische Untersuchungen an Aromatenkomplexen von Metallen. Fischer E. O., Piesbergen U.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 12, 758—759 (нем.)

Измерены магнитные восприимчивости ряда ароматических комплексов металлов в интервале т-р 20—292° K. Соединения $C_5H_5Cr(CO)_3CH_3$, $Cr(C_6H_6)_2$, $Cr(C_{12}H_{10})_2$, $Cr(C_7H_8)_2$, $Cr(C_9H_{12})_2$, $Cr(C_{12}H_{18})_2$, [Fe (симм. $C_6H_3(CH_3)_3)_2$]·$[B(C_6H_5)_4]_2$, $Mo(C_6H_6)_2$, $Ru(C_9H_{11})_2$, $Sn(C_5H_5)_2$, $C_5H_5W(CO)_3CH_3$, $C_5H_5W(CO)_3C_2H_5$, C_6H_5HgCN, TlC_5H_5, $Pb(C_5H_5)_2$ оказались диамагнитными. Для $Cr(C_6H_6)_2C_6H_2N_3O_7$, $Cr(C_6H_6)_2AlCl_4$, $[Cr(C_6H_6)_2][C_5H_5Cr(CO)_3]$, $Cr(C_{10}H_{12})_2C_6H_2N_3O_7$ и $Cr(C_{12}H_{10})_2J$ найдены магнитные моменты $\mu = 1{,}72$—$1{,}80$ магнетонов Бора (μ_B), соответствующие одному неспаренному электрону (НЭ). У $Cr(C_5H_5)_2J$ и $NH_4[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ $\mu = 3{,}73$ и 3,87 μ_B что отвечает 3 НЭ, а у [Fe (симм. $C_6H_3(CH_3)_3)_2$]·$[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]_2$ (I) 5,50 μ_B. Найденные μ согласуются с предположением об образовании донорно-акцепторных связей за счет электронных пар аддендов и свободных dYp^3 — орбит центрального атома. Магнитный момент I обусловлен анионами, между которыми имеется взаимодействие, так как катион диамагнитен. В отношении $Pb(C_5H_5)_2$ и $Sn(C_5H_5)_2$ на основании сходства ИК-спектра последнего со спектром $Ni(C_5H_5)_2$ возникает сомнение в правильности предложенной ранее структуры диамильного типа. Но их диамагнетизм согласуется как с диалкильной структурой, так и со структурой типа ферроцена. М. Дяткина

50473. Температурная зависимость магнитных и оптических свойств органических радикалов, содержащих азот. Хауссер (Temperaturabhängigkeit der magnetischen und optischen Eigenschaften organischer Stickstoff-Radikale. Hausser K. H.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 1, 20—32 (нем.)

Измерялась магнитная восприимчивость при 78—298° K и спектры поглощения в области 10 000—45 000 *см*$^{-1}$ (в р-ре спирт : эфир = 2 : 1) при 90 и 298° K ряда азотсодержащих радикалов. Содержание радикалов q рассчитывалось из соотношения $\chi_p T/q = \mathrm{const}$, где χ_p — парамагнитная восприимчивость для $q = 100\%$, $\chi_p T = 0{,}372$. С уменьшением т-ры от 298 до 78° K q изменяется для кристаллич. N-этилфеназила (I) от 70 до 40%; для I, растворенного в 5%-ном спирте.— от 78 до 3%; для $\{n[(CH_3N]_2C_6H_4\}ClO_4$ (II) — от 93% до 7%; при охлаждении I обратимо появляется



новая полоса поглощения при 12 500 *см*$^{-1}$. Коэфф. поглощения ε для этой полосы резко возрастает с уменьшением т-ры. При 90° K у I в области 15 950—16 750 *см*$^{-1}$ наблюдается зависимость ε от конц-ии, противоположная закону Бэра; полосы поглощения II при охлаждении смещаются в сторону коротких волн, что соответствует изменению цвета от голубого до красно-фиолетового; появляется новая полоса поглощения при 13 000 *см*$^{-1}$. Для производных III при 298° K получены следующие значения χ_p и q (%): $R_1 = H$ (III) 1060, 84; $R_1 = CH_3$ (IV) 1000, 79; $R_1 = C_5H_6$ (V) 1400, 110; для производных V: $R_2 = Cl$ (VI) и $R_2 = R_4 = Cl$ (VII) 1090, 86; $R_3 = Cl$ (VIII) 1460, 115; $R_2 = R_3 = Cl$ (IX) 950, 75. С понижением т-ры до 78° K q уменьшается для III, IV, V, VII, IX и не изменяется для VI и VIII. Приводятся спектры поглощения III : V при 298° K. Авторы предполагают, что при уменьшении т-ры димеризация I не может иметь места в плоскости молекулы, так как она соответствует уменьшению χ_p для кристаллич. состояния и появлению полосы поглощения в области длинных волн. Полученные результаты объясняются димеризацией радикалов, лежащих один над другим, с переходом π-электронов перпендикулярно плоскости молекул. Для вычисления кол-ва радикалов, входящих в такую молекулу, авторы используют ур-ние $\lg C_n = n\lg C_M + \lg n - \lg K$, где C_n — конц-ия радикалов, участвующих в образовании полимеров; C_M — конц-ия свободных радикалов; n — степень полимеризации; K — константа равновесия. Вычислено $n \sim 2$, теплота диссоциации $\sim 2 \pm 0{,}05$ *ккал/моль*. Предполагается, что полимеризация типа I имеет место и у всех

остальных радикалов, у которых нет для этого стерич. препятствий. С. Самойлов

50474. Связь между спектральными и магнитными свойствами гемина в зависимости от комплексообразования. Раков (Der Zusammenhang zwischen dem spektralen und magnetischen Verhalten des Hämins in Abhängigkeit von seiner Komplexbildung. Backow B.), Arbeitstag. Biophys., 1954, Berlin, 1955, 25—27 (нем.)

Измерены спектры поглощения и магнитные моменты этерифицированного гемина (I) в различных р-рителях. Полоса поглощения I в уксусной к-те при 645 *мμ* отсутствует в пиридиновом р-ре **I**, но появляется при его нагревании, если пиридин содержит примесь HCl. Полоса при 645 *мμ* наблюдается во всех р-рителях не основной природы, а также в некоторых основаниях (замещенные анилина и пиридина). В алифатич. основаниях, пиридине и анилине эта полоса не наблюдается, хотя в анилине и появляется при нагревании. Автор высказывает предположение, что в возникновении полосы при 645 *мμ* принимают участие не только π-электроны сопряженной системы связей, но и электроны внешней оболочки железа. Если последние заняты в связях с молекулами р-рителя, то полоса при 645 *мμ* не наблюдается. Температурная зависимость интенсивности полосы объясняется тепловой диссоциацией комплекса. Согласно предложенной интерпретации, исчезновение полосы при 645 *мμ* должно сопровождаться уменьшением магнитного момента. Это подтвердили измерения парамагнитной восприимчивости. Магнитный момент **I** равен (в μ_B) в алифатич. аминах и пиперидине 1,7, в бензоле 5,7, в анилине 4,2, в монометиланилине 5,4, в диметиланилине 5,6. Л. Блюменфельд

50475. Магнитная восприимчивость эритрокруорина крови моллюска ***Anadara inflata.*** **Кубо, Кобаяси, Кисита** (Magnetic susceptibility of erythrocruorin from the blood of an arkshell. Kubo Masaji, Kobayashi Takehiro, Kishita Michihiko), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 7, 767—770 (англ.)

Измерены магнитные восприимчивости эритрокруорина (I), выделенного из крови моллюска *Anadara inflata*, в оксигенированной и восстановленной формах. При оксигенации (присоединение кислорода) абс. величина диамагнитной восприимчивости растет. Если принять, что оксиэритрокруорин не содержит неспаренных электронов, то по изменению магнитной восприимчивости можно вычислить, что в **I** магнитный момент на один атом Fe равен 4,96 μ_B, что соответствует четырем неспаренным электронам на атом Fe. В этом отношении **I** аналогичен гемоглобину. Недавно проведенные измерения мол. веса (~73 000) показали, что как и в гемоглобине, в одной молекуле **I** содержится четыре гема. Л. Блюменфельд

50476. Дипольные моменты, спектры поглощения и структура α-галогензамещенных циклогексанонов и циклопентанонов и родственных им веществ. Камлер, Гуйтрик (Dipole moments, spectra and structure of α-halocyclohexanones, α-halocyclopentanones and related compounds. Kumler W. D., Huitric Alain C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 14, 3369—3374 (англ.)

Измерены дипольные моменты (μ) α-хлор- (I) и α-бромциклопентанонов (II), α-хлор- (III) и α-бромциклогексанонов (IV), *транс*-1,2-дихлор- (V) и *транс*-1,2-дибромциклопентанов (VI) в *н*-гептане, бензоле и диоксане. Найдено в бензоле: **I** 3,62; **II** 3,47; **III** 3,78; **IV** 3,50; **V** 1,64, **VI** в диоксане 1,51. μ **III** и **IV** значительно сильнее варьируют при изменении р-рителя, чем μ **I** и **II**. Найденные для **III** и **IV** величины не согласуются с предложенным ранее (РЖХим, 1954, 23331) на основании ИК-спектров аксиальным расположением галогенов. Величины μ **III—IV** рассчитаны ранее описанным способом (Halverstadt I. F., Kumler W. D., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 2988), принимая μ связей C—Cl и C — Br 1,91, C = O 2,83*D*; получено для **III** и **IV**: *Э*-форма 4,22, *А*-форма 2,30, для **V** и **VI** 1,78 *D*. Наблюдаемые μ **III** и **IV** значительно ближе к μ *Э*-форм. Описанные факты не могут быть объяснены влиянием мезомерной структуры с разделенными зарядами, так как μ **III** должен быть менее μ **IV**, что противоречит фактам; возможны следующие объяснения: а) наличие формы кресла с *Э*-галогенами, б) наличие гибкой формы (РЖХим, 1954, 42858), в) одновременное наличие *Э*-, *А*- и гибкой конформации в равновесии; наиболее вероятны б) и в). Тогда величина 5,6 *ккал*, приписываемая разности энергий форм ванны и кресла циклогексана (**VII**), точнее является разностью энергий растянутой конформации гибкой формы и формы кресла. По-видимому, влияние гибкой формы наиболее сильно в производных **VII**: 1) имеющих в цикле атом, связанный иной, нежели μ, связью, и со значительным μ соседнего атома; 2) с 2 и более атомами в цикле со связью, иной, нежели sp^3, напр. гетероатомами. К тому же выводу приводит расчет валентных углов. В N,N'-динитропиперазине также вероятно преобладание гибкой формы. Исследованы УФ-спектры поглощения (СП) **I—IV**, циклогексанона (**VIII**) и циклопентанона (**IX**) в *н*-гептане и 95%-ном спирте (приведены ν (макс.) и кривые СП для **VIII** и **IX**), причем гипсохромный сдвиг полосы $n \to \pi^*$ при переходе от *н*-гептана к спирту для производных **VII** значительно больше, чем для производных циклопентана, что, наряду с наличием тонкой структуры в СП **IX** и отсутствием ее в СП **VIII**, также может явиться результатом влияния гибкой формы. А. Сергеев

50477. Диэлектрическая релаксация сферических молекул в кристаллическом поле: теория для двух простых моделей. Гофман, Аксилрод (Dielectric relaxation for spherical molecules in a crystalline field: theory for two simple models. Hoffman John D., Azilrod Benjamin M.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1955, **54**, № 6, 357—363 (англ.)

Предложена теория диэлектрич. релаксации в мол. кристаллах. Предполагается, что полярные молекулы могут иметь различные ориентации в кристаллич. решетке. Рассмотрены 2 модели, в которых диполи направлены соответственно по углам тетраэдра (4 положения) и по граням куба (6 положений). В обеих моделях одной из ориентаций отвечает меньшая энергия, чем всем остальным (энергии которых предполагаются одинаковыми). Считается, что возможны непосредственные переходы между любыми двумя состояниями, причем переход рассматривается как элемент. процесс. Решение системы кинетич. ур-ний для чисел N_i молекул в *i*-м состоянии приводит к тому, что поляризация системы P убывает после выключения внешнего электрич. поля по закону $P(t) = \Sigma_\beta P_\beta \exp \times$ $\times (-t/\tau_\beta)$, где P_β и τ_β — соответственно поляризация и время релаксации, связанные с β-м типом перехода. Для синусоидального внешнего поля частоты ω диэлетрич. потери $\varepsilon''(\omega) \cong K \cdot \Sigma_\beta \alpha_\beta \omega \tau_\beta / (1 - \omega^2 \tau_\beta^2)$ (α_β — ориентац. поляризуемость, связанная с β-м типом перехода, K — константа). Следовательно, анизотропия поля в кристалле, обусловливающая наличие энергетически не эквивалентных ориентационных состояний, приводит к дискретному спектру времен релаксации. Первая модель приводит к двум временам релаксации,

вторая—к четырем. τ_β расположены сравнительно близко друг от друга, так что наблюдается только одна область потерь, однако максимум на кривой $\varepsilon''=\varepsilon''(\lg\omega)$ расширен по сравнению с теорией Дебая с одним временем релаксации. Указанное расширение тем больше, чем меньше величина $g=\exp(-V/kT)$ (V — разность энергий менее устойчивого и более устойчивого состояний). При $g<{}^1/_3$ для первой модели и $g<{}^1/_5$ для второй модели максимум может быть заметно асимметричным (со стороны низких ω круче, чем со стороны высоких). При высоких g имеется весьма слабая асимметрия противоположного знака. С увеличением т-ры увеличивается g, а следовательно, уменьшается ширина и асимметрия максимума. Диэлектрич. пропускаемость при увеличении т-ры возрастает до $T\cong V/2k$, а при дальнейшем увеличении т-ры начинает падать (за счет сомножителя $\mu^2/3kT$). О. Птицын

50478. Двойное лучепреломление, обусловленное освещением изотропной среды интенсивным световым пучком. Баккингем (Birefringence resulting from the application of an intense beam of light to an isotropic medium. Buckingham A. D.), Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 3, 344—349 (англ.)

Теоретически рассмотрено взаимодействие между электрич. полем световой волны и анизотропно поляризующимися молекулами среды, в которой распространяется волна. Предполагается, что частота света достаточно велика, чтобы молекулы не успевали следовать за полем. После усреднения энергии взаимодействия по времени автор получает, что средняя (по периоду волны) энергия взаимодействия анизотропно поляризующихся молекул с электрич. полем световой волны пропорциональна квадрату напряженности поля. Член, обусловленный взаимодействием постоянных диполей с полем, отсутствует, так как после усреднения по времени соответствующая энергия взаимодействия обращается в нуль. Наличие энергии взаимодействия, обусловленной поляризуемостью молекул, приводит к ориентации молекул своими осями максим. поляризуемости по полю, т. е. перпендикулярно направлению распространения света. Это делает среду двоякопреломляющей с оптич. осью, совпадающей с направлением распространения светового пучка, вызывающего двойное лучепреломление. Ориентирующее действие магнитного поля световой волны ничтожно, и им можно пренебречь. Получены выражения для двойного лучепреломления, возникающего под действием световой волны, в газе и конденсированной фазе. Изучение предсказываемого эффекта должно дать дополнительные сведения о поляризуемости молекул. Для того, чтобы эффект можно было наблюдать экспериментально, необходимо либо пользоваться мощными источниками света, дающими пучки с мощностью $\sim 10^5$ *ватт/см²*, либо брать очень толстые образцы и пропускать через них луч света, используемый для измерения двойного лучепреломления, несколько раз. О. Птицын

50479. Вращательная дисперсия некоторых аминокомплексов металлов. О'Брайен, Тул (Rotatory dispersion of some metal-amine complexes. O'Brien T. D., Toole R. C.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 5, 1368—1371 (англ.)

Измерены кривые дисперсии оптич. активности ряда комплексных соединений, содержащих оптически активные диамины в координационной сфере. Все кривые пересекаются в одной точке, соответствующей оптически активной полосе поглощения при 1380 А. Если комплекс содержит более 2-х молекул оптически активного диамина на каждый ион металла, отношение α 4705/α 5880 равно 1,74—1,75, если менее двух молекул 1,85. Комплексы, содержащие неактивные диамины, имеют различные значения отношения. Исследовались следующие соединения: $[Pt(l\text{-}pn)_3]Br_4$, $[Zn(l\text{-}pn)_{2\ 3}]Cl_2$, $[Cd(l\text{-}pn)_{2-3}](NO_3)_2$, $[Pt(l\text{-}pn)(NH_3)_2]Cl_2$, $[Cd(l\text{-}pn)_{1,57}](NO_3)_2$, $[Zn(l\text{-}pn)_{1,95}]Cl_2$, $[Ag(l\text{-}pn)_{1,56}]NO_3$; l-pn — левый пропилендиамин. Авторы приходят к выводу, что причины оптич. активности в исследованных соединениях отличаются от таковых для комплексов с неактивными диаминами. Оптич. активность исследованных комплексов определяется диаминами, но не индуцированной ассиметрией у центрального атома. М. Волькенштейн

50480. К изучению оптической анизотропии и ориентации молекул. Боторель, Пако, Руссе (Contribution à l'étude de l'anisotropie optique et de l'orientation moléculaire. Bothorel Pierre, Pacault Adolphe, Rousset Auguste), Cahiers phys., 1956, № 71-72, 66—68 (франц.)

Из измерений интенсивности и поляризации рассеянного света р-ров в циклогексане определены оптич. анизотропии Δ^2. Величины $\Delta^2 R_M^2$ (R_M — мол. рефракция) равны: бензол (I) 22,6, дифенил (II) 135, дифенилэтан (III) 90, дифенилметан (IV) 52, трифенилметан (V) 42,4. По этим данным в III кольца либо параллельны, либо свободно вращаются. В IV и V угол между плоскостью кольца и плоскостью, проходящей через ось симметрии молекулы и ось $C_{ар}$—$C_{ал}$ равен соответственно 30°±7° и 58±3° и миним. расстояния между атомами Н двух колец равны 2,23 А (IV) и 2,45 А (V). Для II получается бессмысленный результат вследствие того, что делокализация электронов не учитывается. О. Птицын

50481. Измерение оптической анизотропии молекул с помощью рэлеевского рассеяния. Лоше, Массулье, Руссе (La mesure de l'anisotropie optique moléculaire à partir de la diffusion Rayleigh. Lochet Robert, Massoulier André, Rousset Auguste), Cahiers phys., 1956, № 71-72, 63—66 (франц.)

Эффективная оптич. анизотропия δ^2 молекул в жидкости и р-ре, определенная по деполяризации рассеянного света, отличается от δ_0^2 в газе, что объясняется анизотропией внутреннего поля (АВП) и ассоциацией молекул. Исследована концентрационная зависимость δ^2 для р-ров анизотропных в-в в изотропных р-рителях, где АВП слабо зависит от конц-ии C. В р-ре нитробензола (I) в CCl_4 δ^2 с увеличением C от 0 до 1 растет от $54\cdot10^{-3}$ до $95\cdot10^{-3}$ ($\delta^2=50\cdot10^{-3}$). Авторы объясняют это тем, что полярные молекулы I при увеличении C образуют димеры. В р-рах уксусной к-ты (II) в CCl_4 $\delta^2=34\cdot10^{-3}$ ($\delta_0^2=26\cdot10^{-3}$), что объясняется либо АВП (так как в молекулах II оптич. и геометрич. анизотропии имеют противоположные знаки), либо тем, что при всех C молекулы II в CCl_4 образуют димеры. В р-рах бензола в CCl_4 δ^2 уменьшается от $27,8\cdot10^{-3}$ до $23,7\cdot10^{-3}$ с увеличением C от 0 до 1 ($\delta_0^2=39,6\cdot10^{-3}$), что объясняется АВП. Исследованы также δ^2 водн. р-ров электролитов (Э), образующих ионы Al^{3+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Na^+, Li^+, K^+. В этом случае δ^2 воды растет с ростом CЭ. Авторы объясняют это тем, что ионы Э разрушают существующую в воде ассоциативную структуру, приводящую к уменьшению δ^2. О. Птицын

50482. Магнитная вращательная способность и вращение сернистого ангидрида. Маллеман, Гранж (Pouvoir rotatoire magnétique et rotativité de l'anhydride sulfureux. Mallemann René de, Grange Jean), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 26, 3024—3026 (франц.)

Измерение мол. магнитной вращательной способности ряда в-в в парообразном состоянии и точное измерение плотности паров в тех же условиях показали постоянство уд. и мол. вращения $[\Lambda]$ и $[\Lambda]_M$. При

проверке на примере насыщ. и ненасыщ. пара SO_2 найдено, что: а) константа Верде — линейная функция плотности (следовательно, $[\Lambda]$ и $[\Lambda]_M$ постоянны) и б) $[\Lambda]$ насыщ. пара ниже $[\Lambda]$ ненасыщ., что вызвано возможно, быстрым изменением d вблизи области насыщения. $[\Lambda]_M$ жидкого SO_2 слегка убывает с возрастанием т-ры; вычисленное значение практически равно $[\Lambda]_M$ насыщ. пара; по-видимому, внутренняя поляризуемость молекул отчасти зависит от средней величины сил сцепления. А. Сергеев

50483. Изучение влияния корреляции на деполяризацию рассеянного света. Применение к газу, разбавленному раствору и макромолекулярным цепям. **Бенуа, Вейлль** (Étude de l'effet des corrélations sur la dépolarisation de la lumière diffusée. Application aux gaz, aux solutions diluées et aux chaînes macromoléculaires. Benoit Henri, Weill Gilbert), Cahiers phys., 1956, № 71-72, 60—63 (франц.)

Предложенным ранее методом (РЖХим, 1956, 46243) рассмотрено влияние корреляции между ориентациями молекул жидкости на деполяризацию рассеянного ею света. Для однокомпонентной системы из молекул, поляризуемость которых характеризуется эллипсоидом вращения, $\Delta^2 = (\delta^2/NkT\beta)[1 + Z(3\overline{\cos^2\varphi} - 1)/2]$, где δ^2 — анизотропия поляризуемости молекулы, Δ^2 — анизотропия, получаемая при применении ф-лы Кабаппа к деполяризации рассеянного света, N — число молекул в единице объема, β — изотермич. сжимаемость, Z — число соседей, φ — угол между направлениями соседних молекул. Получены также ф-лы для однокомпонентной системы, молекулы которой характеризуются 3 главными поляризуемостями для разб. р-ра и для полимерных цепей в р-ре. В последнем случае Δ^2 зависит от гибкости цепи, причем для жестких палочек $\Delta^2 = \delta^2$, а для гауссовых цепей $\Delta^2 = \delta^2/N$. О. Птицын

50484. Исследование строения молекулы перфтортриметиламина методом диффракции электронов. **Ливингстон, Вон** (The molecular structure of perfluorotrimethylamine by electron diffraction. Livingston R. L., Vaughan G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4866—4869 (англ.)

Проведено электронографич. исследование строения молекулы перфтортриметиламина. На кривой радиального распределения обнаружены пики 1,37 и 2,23 А, отнесенные соответственно к связям C—F, C—N, N...F и F...F группы CF_3. Теоретич. кривые интенсивности рассчитывались в предположении симметрии C_3 и фиксированной ориентации группы CF_3, при которой 6 кратчайших расстояний между атомами F равных групп CF_3 одинаковы. Принято C—F 1,33 А. Учитывался фактор $\exp(-b_{ij}q^2)$. Варьировались параметры C—N 1,42—1,50 А, $\angle$CNC 110—120° и $\angle$FCF 107,5—109,5°. Окончательно приняты параметры C—F 1,32 ± 0,02, C—N 1,43 ± 0,03 F...F 2,59 ± 0,04A, $\angle$CNC 114 ± 3°, $\angle$FCF 108,5 ± 2,0°. М. Полтева

50485. О точности метода диффракции электронов при определении структурных параметров молекул в газообразном состоянии. **Альменнинген, Бастиансен** (Accuracy of the electron diffraction method for the determination of structure parameters in the gaseous state. Almenningen A., Bastiansen O.), Research, 1956, 9, № 9, S35—S36 (англ.)

На примерах пиридина, фурана, NH_3, ND_3 и диметилдиацетилена путем сопоставления с результатами исследования этих соединений другими методами (микроволновая спектроскопия, рентгенография и т. д.) приведена оценка точности секторного метода диффракции электронов. М. Полтева

50486. Заторможенное вращение в замещенных этанах, обнаруженное с помощью ядерного магнитного резонанса. **Драйсдейл, Филлипс** (Restricted rotation in substituted ethanes as evidenced by nuclear magnetic resonance. Drysdale J. J., Phillips W. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 319—322 (англ.)

С помощью ядерного магнитного резонанса на ядрах F^{19} и H^1 исследовано внутреннее вращение в 1,2-дибром- (I) и 1,2-дихлор-1,1-дифтор-2-фенилэтанах (II), 1,2-дибром-1-хлор-2,2-дифторэтане (III) и 1,2-дибром-1 хлор-1,2,2-трифторэтане (IV). Спектр ядер F^{19} I имеет 5 максимумов, в том числе 2 спин-спиновых дублета каждого из атомов F. Каждая компонента расщепляется еще на 2 компоненты из-за взаимодействия F с H. Спектры II—IV имеют сходный вид. Вид спектров указывает на то, что вращение вокруг C—C-связи заторможено. Бедность спектра и его зависимость от т-ры означает, что реализуется только один из трех поворотных изомеров (ПИ). Спектр II при повышении т-ры от 0° до 200° обедняется и сужается, что объясняется уменьшением хим. сдвига из-за быстрых колебаний с амплитудой 120° между ПИ с *транс*-расположением (ТР) атомов Cl и ТР атома Cl и C_6H_5. Из величины расщеплений и стерич. соображений следует, что в I и III имеет ПИ с ТР атомов Br, а в IV — ПИ с ТР Br при $C_{(1)}$ и F при $C_{(2)}$, либо ТР атомов Br. О. Птицын

50487. Давление пара молекулярных кристаллов. XII. Давление пара диметилглиоксима и дикетопиперазина. Энергии водородных связей в этих кристаллах. **Сэки, Судзуки, Кондэ** (分子性結晶の蒸氣壓.第12報.ジメチルグリオキシムおよびジケトピペラジンの蒸氣壓および水素結合のエネルギーについて. 關集三, 鈴木啓介, 小出力), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 2, 346—349 (японск.)

Энергии водородных связей OH...N в диметилглиоксиме (I) и NH...O в дикетопиперазине (II) оценены из давлений пара мол. кристаллов этих в-в следующим путем: разность между теплотами сублимации (23,2 *ккал*) и изоэлектронного ему 3,4-диметилгексадиена (12,7 *ккал*) приравнена энергии двух водородных связей в I, что приводит к энергии OH...N 5,3 *ккал*. II изоэлектронен 1,4-диметилциклогексану III, но имеет две водородные связи на 1 молекулу. Энергия каждой связи приравнена половине разности теплот сублимации II и III 7,0 *ккал*. Авторы заключают, что если отношение числа протонов к числу акцепторов протонов равно единице, энергия связей NH...O такая же, как и OH...N, если же это отношение > 2, как в ацетамиде, оксамиде и мочевине, энергия водородной связи гораздо меньше (< 4,2 *ккал*). Chem. Abstr. 1956, 50, № 8, 5343. M. Kubo

50488. Систематика свойств инфракрасных спектров систем с водородной связью: смещение частоты, полуширина и интенсивность. **Хаггинс, Пиментел** (Systematics of the infrared spectral properties of hydrogen bonding systems: frequency chift, half width and intensity. Huggins Charles M., Pimentel George C.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 12, 1615—1619 (англ.)

Системы X—H...Y подразделяются на два класса: 1) Y — основная молекула, отличная от X—H (комплексы); 2) Y и X—H — идентичные молекулы (димеры и полимеры). Приводятся эксперим. данные по частотам ν O—H, их смещениям $\Delta\nu$, полуширинам линий $\nu_{1/2}$ и интенсивностям (B) в ИК-спектрах обоих классов: р-ров пиррола, метанола и фенола в CCl_4, бензоле, диэтиловом эфире, триэтиламине (первый класс); уксусной к-ты (мономер, димер), γ-бутиро-

лактама (мономер, димер), фенола (димер), метанола (димер, полимер), N-этилацетамида (мономер, димер, полимер) (второй класс). В случае первого класса имеют место систематическое возрастание $\Delta\nu$, $\nu_{1/2}$, B с возрастанием основности р-рителя и линейное ур-ние $\nu^1{}_{1/2} = 0{,}72\ \Delta\nu + 2{,}5\ см^{-1}$. График зависимости $\Delta\nu$ от ΔB имеет вид возрастающей кривой. Такие же закономерности наблюдаются в случае уксусной к-ты и γ-масляного лактама. $\Delta\nu$, $\nu_{1/2}$ возрастают с удлинением полимерной цепочки. Влияние водородных связей на частоты деформационных колебаний значительно меньше. Так как описанные свойства характерны только для линейных водородных связей, то они могут служить критерием для установления линейности. М. Ковнер

50489. **Молекулярная поляризация в тройных системах, содержащих бензол, пиридин и спирт.** Клевердон, Коллинс, Смит (Molecular polarisation in ternary systems comprising benzene, pyridine, and an alcohol. Cleverdon D., Collins G. B., Smith J. W.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4499—4507 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемости ε при разных конц-иях и вычислены P_∞ *н*- и *трет*-бутиловых спиртов (I, II) и дифенилметанола (III) в смесях пиридин-бензол (IV — V) и IV в смесях V с I или II. Во всех системах P_∞ увеличивается с ростом конц-ии IV или спирта в смеси р-рителей. Для проверки наличия взаимодействия между IV, I, II и III с образованием ассоциированных комплексов были вычислены приросты поляризации ΔP по ур-нию $\Delta P/[(P_{A\infty})_{BS} - (P_{A\infty})_S] = M_B/(K_{W'B}d_{BS}) + 1$, где M_B — мол. вес B, d_{BS} — плотность смеси р-рителей, K — константа ассоциации комплекса AB и $\Delta P = (P_{AB\infty})_S - (P_{A\infty})_S - (P_{B\infty})_S$. Из графич. зависимости были вычислены K в р-ре бензола (первая цифра в скобках) и дипольные моменты ассоциированных комплексов (μ_{AB} в D) (вторая цифра в скобках): для IV с I (20·10²; 3,37), для IV с II (12·10²; 3,16), для IV с III (32·10²; 3,71). При больших конц-иях III наблюдается отклонение от линейности. Полученные значения K показывают, что I ассоциирован с IV в большей степени, чем II, а III ассоциирован с IV сильнее, чем I и II. Большее значение μ в случае III, по сравнению с I и II, авторы объясняют ассоциацией, которая вызывает смещение электронной плотности в молекуле III от бензольного кольца к присоединенному атому C. Это дает увеличение компонента момента, направленного вдоль связи C—O, как в молекуле II, поэтому результирующий μ комплекса будет больше μ_{agg}, полученного векторным сложением μ отдельных молекул. Произведен расчет угла отклонения оси диполя молекул I, II, III от направления связи O—H (θ), который составил 60°, 72° и 29° соответственно. С. Барденштейн

50490. **О спектрах поглощения поляризованных органических молекул и их закономерностях. II. Фенилполиенальдегиды.** Краусс, Грунд (Über die Absorptionsspektren polarisierter organischer Moleküle und deren Gesetzmäßigkeiten. II. Phenylpolyenaldehyde. Krauss Walther, Grund Harald), J. Elektrochem., 1954, 58, № 9, 767—776 (нем.)

Измерены и теоретически рассмотрены на основе модели одномерного электронного газа спектры поглощения фенилполиенальдегидов (I) $C_6H_5-(CH{-}CH)_i\ CHO$, где $i = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$, в р-ре $CHCl_3$, а также р-ров I с электрофильными металлгалогенидами в присутствии кокатализатора CH_3COCl. Часть I, РЖХим, 1956, 21693. А. Золотаревский

50491. **Механизмы проводимости кристаллов, содержащих водородные связи.** Поллок, Уббелоде (Conductance mechanisms in crystals containing hydrogen bonds. Pollock J. McC., Ubbelohde A. R.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 8, 1112—1117 (англ.)

Измерена электропроводимость и ее температурная зависимость для прессованных образцов безводн. ацетилендикарбоновой к-ты (I), ее дигидрата (II), безводн. щавелевой к-ты (III), ее дигидрата (IV), бензойной к-ты (V) и фуранкарбоновой к-ты (VI). Из эксперим. данных вычислены энергии активации проводимости (E_σ), изученных к-т (в *ккал/моль*): 12,3 (I), 6,5 (II), 40,5 (III), 23,5 (IV), 48,9 (V) и 68,4 (VI). Полученные данные показывают, что кристаллы к-т, образующих изолированные димеры, связанные ван-дер-ваальсовыми силами (V, VI), имеют высокие, по сравнению с ионными кристаллами, значения E_σ. Проводимость в таких кристаллах приписывается переносу протона из димера в промежуточное положение в кристалле, преимущественно вблизи кислородов карбональных групп. Величина E^σ низка у кристаллов гидратированных к-т (II, IV), так как при наличии цепи водородных связей в форме спирали имеется много энергетически выгодных положений для мигрирующего протона. Эксперим. данные показывают, что при дегидратации часть этих ячеек теряется и E_σ растет. В. Алексанян

50492. **Изучение диэлектрической поляризации при образовании водородной связи у комплексов спиртов.** Бауд, Смит (Dielectric polarisation studies of the formation of hydrogen-bond complexes by alcohols. Boud A. H., Smith J. W.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4507—4513 (англ.)

Измерены диэлектрич. проницаемости ε при разных конц-иях и вычислены молекулярные поляризации P_∞ *н*- и *трет*-бутилового спиртов (I, II) в смесях бензол (III) триэтиламин (IV) и IV в смесях III с I, или II, а также I, II в р-ре III с диметиланилином (V), *н*-бутилсульфидом (VI), бензохиноном (VII), бензотрифторидом (VIII). Найдены дипольные моменты (μ в D): IV 0,80; VI 1,61, VIII 2,56. Для проверки наличия взаимодействия между I, II и IV в р-ре III с образованием ассоциированных комплексов и водородной связи ранее описанным методом (см. пред. реф.) вычислены прирост поляризации IV в смесях I-II и I-III, константы ассоциации комплексов (K) (первая цифра в скобках) и μ комплексов (вторая цифра в скобках): для I, III, IV (3300, 2,34), для II, III, IV (860; 2,25). При значительных конц-иях I и II наблюдается такое же отклонение от линейности в системе II-пиридин (IX) в р-ре III. Значение K для I-IV больше, чем K для системы I-IX и близко к K для системы *н*-гептиловый спирт-триметиламин. Ассоциация II с IV происходит труднее, чем у II-IX, что, по мнению авторов, объясняется стерич. эффектами. Предполагая, что μ комплексов I или II с IV являются векторной суммой μ I или II (1,69 D) и IV (0,80 D), авторы вычислили углы отклонения диполей в спиртах от оси связи OH 43° и 54,5° соответственно. Различие вызвано перераспределением электронной плотности. Для остальных исследуемых систем значения P р-ров в смесях р-рителей сравнимы с значениями P, найденными для тех же самых конц-ий в III, что свидетельствует, по мнению авторов, о незначительной ассоциации. С. Барденштейн

50493. **Определение водородной связи групп SH при помощи инфракрасной спектроскопии. I. Тиофенол.** Жозьен, Дизабо, Сомань (Détermination par spectroscopie infrarouge de liaisons hydrogène inté-

ressant le vibrateur SH. I. Le benzènethiol. Josien Marie-Louise, Dizabo Pierre, Saumagne Pierre), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 423—428 (франц.)

Путем исследования изменений в ИК-спектре поглощения в области 2500—2600 $см^{-1}$ тиофенола (I) в р-ре CCl_4 и смесях CCl_4 с мезитиленом, бензолом, хлористым бутилом, бромистым бутилом и йодистым этилом различной конц-ии изучалось образование Н-связей через группы SH. Полоса поглощения вал. кол. свободных групп SH при 2591 $см^{-1}$ в очень разб. р-ре в CCl_4 (2592 $см^{-1}$ в газе) с ростом конц-ии I расщепляется на две, и в чистом I полоса поглощения групп SH, включенных в Н-связь SH...S, находится при 2569 $см^{-1}$ и становится значительно интенсивней. При растворении в смесях CCl_4 с мезитиленом при объемных конц-иях CCl_4 от 100 до 50% интенсивность полосы 2591 $см^{-1}$ уменьшается, а 2564 $см^{-1}$ увеличивается при увеличении конц-ии мезитилена. При 50% CCl_4 и 50% мезитилена полоса поглощения 2591 $см^{-1}$ исчезает, так как все несвязанные молекулы вступают в Н-связь с молекулами мезитилена. Полоса 2591 $см^{-1}$ в CCl_4 при добавлении 5—20% бензола, хлористого и бромистого бутила или йодистого этила также раздваивается, что свидетельствует об образовании водородных связей с молекулами этих р-рителей.

Е. Покровский

50494. Межмолекулярные ассоциации пиррола и пиридина. Криоскопическое исследование и термодинамическое обсуждение. Кьорболи, Моризи (Sulle associazioni intermolecolari fra pirrolo e piridina: ricerche crioscopiche e considerazioni termodinamiche. Chiorboli Paolo, Morisi Gabriella), Gazz. chim. ital., 1954, **84**, № 11, 1066—1086 (итал.)

Криоскопическим путем определены коэф. активности пиридина и пиррола, а также их смесей (в мол. отношении 1 : 1 и 1 : 2) в бензоле; из полученных данных рассчитаны константы ассоциации для возможных равновесий: $C_5H_5N + C_4H_5N \rightleftarrows C_5H_5N \cdot HNC_4H_4$ (K_1) и $C_5H_5N + 2C_4H_5N \rightarrow C_5H_5N(HNC_4H_4)_2$ (K_2). Постоянство K_1 указывает на то, что имеет место ассоциация первого типа в согласии с результатами, полученными ранее при исследовании спектров комб. расс. (РЖХим, 1955, 11158).

А. Сергеев

50495. К симметрии комплексов бензол-положительный ион; однозарядные положительные ионы третьей группы. Рандл, Корбетт (Concerning the symmetry of benzenepositive ion complexes; unpositive third group ions. Rundle R. E., Corbett J. D.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 757—758 (англ.)

Обсуждается возможность симметрии C_{6v} у комплексов M+ — бензол. Для образования связи необходимо, чтобы акцепторная орбита катиона (АОК) имела симметрию, такую же как и верхние орбиты кольца (l_1). У ионов Ag^+, H^+ и т. д. нижняя АОК является S-орбитой (a_1) и переход заряда невозможен без электронного возбуждения. Для Ga (1+), In (1+) и Tl (1+) нижние АОК являются p-орбитами, в том числе с симметрией e_1, и симметрия C_{6v} для иона бензол — M+ возможна. Изучение дифракции рентгеновских лучей кристаллами $Ga(GaCl_4)$ — бензол (I) показало, что I имеет псевдогексагональную структуру (a = 11,89, c 30,05 A, n = 12) и не изоморфен комплексу $AgClO_4$ — бензол.

Е. Шусторович

50496. Некоторые результаты изучения инфракрасных спектров поглощения смесей сжатых газов. Кулон, Галатри, Водар (Quelques résultats sur les spectres d'absorption infrarouges des mélanges de gaz comprimés. Coulon Roger, Galatry Louis, Vodar Boris), Cahiers phys., 1956, № 71-72, 47—49 (франц.)

Обзорный доклад о работах авторов.

Е. Покровский

50497. Явления включения в растворах. Лауч, Бандель, Брозер (Einschließungs-Erscheinungen in Lösungen. Lautsch W., Bandel W., Broser W.), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 5, 282-291 (нем.)

При добавлении к водн. р-рам тетрахлорсалицила (3,3',5,5'-тетрахлор-2,2'-диоксибензил) (I) и метилового оранжевого (II), р-ров α-циклодекстрина (III), альбумина из бычьей сыворотки (IV), глобина (V) (мол. в. 68 000) и натриевой соли дезоксихолевой к-ты (VI) в спектрах поглощения р-ров красителей (в области 350—550 $m\mu$) смещаются $\lambda_{макс}$ (большей частью гипсохромно) и изменяется коэф. экстинкции (ε). Причиной изменений является образование соединений включения из молекул коллоида и красителя (РЖХим, 1956, 46079). При графич. изображении зависимости ε для определенной длины волны (различной для различных комплексов) от конц-ии добавляемого коллоида получаются кривые, дающие следующие мол. соотношения составляющих в такого рода комплексах: I : III = 1 : 1, I : V = 2 : 1, I : IV = 1 : 1 (с ростом конц-ии IV доля его участия в составе увеличивается), II : V = 2 : 1, II : VI = 1 : 2. Колич. опытами по растворению диметиламиноазобензола (VII) (нерастворим в чистой воде) при прибавлении коллоида установлено образование комплексов VII : III = 1 : 1 и VII : VI = 1 : 2. Установление образования комплексов с в-вами, не поглощающими в видимой и УФ-области, и их строения производилось путем определения зависимости ε комплекса краситель-коллоид от конц-ии исследуемого бесцветного в-ва. Напр., III с адреналином (VIII) дает комплекс VIII : III = 1 : 1. Полученные данные подтверждены опытами по диализу, при которых во внешний р-р переходит только избыток красителя. Диализом в присутствии третьего в-ва установлено, что комплекс I : V устойчивее I : $NaBO_4$ и менее устойчив, чем гемоглобин, представляющий собой комплекс гемин : V.

Н. Спасокукоцкий

50498 Д. Исследование поглощения и дисперсии света в кристаллах некоторых полициклических соединений. Бродин М. С. Автореф. дисс. канд. физ.-матем. н., Ин-т физ. АН УССР, Киев, 1957

См. также: Структура молекул: неорганич. 50975, 50995; по рентген. данным 50533—50542. Энергия связей 50676. Магнитные св-ва 50599—50561.

КРИСТАЛЛЫ

Редакторы *Э. А. Гилинская, А. Б. Нейдинг, А. С. Хейнман*

50499. Структурные типы при плотнейшей упаковке атомов. Возможные структурные типы при составе AB_4. Смирнова Н. Л., Кристаллография, 1956, **1**, № 5, 502—505

В том же предположении, что и ранее (РЖХим, 1957, 25836), выведены возможные структурные типы для гексагон. и куб. плотнейших упаковок атомов, когда каждый атом B имеет 3 соседних атома A. Для каждой из упаковок найдено по одному структурному типу. В случае куб. плотнейшей упаковки — это тип Ni_4W.

Н. Смирнова

50500. Зависимость свойств силикатов от их структуры. Соболев В. С., Геохимия, 1956, № 6, 49—60

Доклад, представленный на XX сессию Международного геологич. конгресса в Мексике.

Б. Звягин

50501. Жаростойкие соединения редкоземельных металлов: бориды, карбиды, нитриды, сульфиды, Гом-

Ман (Composés réfractaires des métaux des terres rares: borures, carbures, nitrures, sulfures. Gaume-Mahn F., Mme), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1862—1867 (франц.)

Обзор структур и свойств. Библ. 28 назв. П. Зоркий

50502. Усовершенствование метода «тяжелого атома» для решения кристаллических структур. Вулфсон (An improvement of the «heavy-atom» method of solving crystal structures. Woolfson M. M.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 804—810 (англ.)

Вместо рядов Фурье, построенных по наблюдаемым $|F_{\mathbf{h}}|$ и знакам, вычисленным по известным положениям тяжелых атомов, предлагается строить разностные ряды: $\sigma_r = \Sigma\, \theta_{\mathbf{h}} S_c \{ |U_{\mathbf{h}}| \operatorname{thg}(|U_{\mathbf{h}} C_{\mathbf{h}}| / \varepsilon') - |C_{\mathbf{h}}| \} \cos 2\pi\, \mathbf{hr}$ (1). Здесь $\theta_{\mathbf{h}}$ — зависимость атомных факторов от $\sin\vartheta$, $C_{\mathbf{h}}$ — вклад в единичную амплитуду известных атомов, а S_c — знак этого вклада; $U_{\mathbf{h}}$ — полная единичная амплитуда; величину $\varepsilon' = \Sigma\, n_j^2$ находят суммированием только по неизвестным атомам. Ряды (1) позволяют более ясно выделить неизвестную часть структуры. Приводится критерий степени решаемости структуры, имеющий преимущества перед известным (РЖХим, 1954, 19518). Преимущества новых рядов демонстрируются на гипотетич. структуре. И. О.

50503. Определение фаз структурных факторов нецентросимметричных кристаллов методом двойного изоморфного замещения. Харкер (The determination of the phases of the structure factors of noncentrosymmetric crystals by the method of double isomorphous replacement. Harker David), Acta crystallogr., 1956, 9, № 1, 1—9 (англ.)

Показано, что полная структура нецентросимметричного кристалла может быть определена из рентгенографич. данных трех изоморфных в-в, принадлежащих к двум различным рядам изоморфных в-в (замещение различных частей молекулы). Определенная таким образом структура может быть энантиоморфна истинной структуре. И. Овсянникова

50504. Новая постановка и решение фазовой проблемы в рентгеновском анализе нецентросимметричных кристаллов, содержащих аномально рассеивающие атомы. Окая, Пепинский (New formulation and solution of the phase problem in X-ray analysis of noncentric crystals containing anomalous scatterers. Okaya Yoshiharu, Pepinsky Ray), Phys. Rev., 1956, 103, № 6, 1645—1647 (англ.)

Утверждается, что нецентросимметричные сложные структуры могут быть решены до конца при использовании эффекта аномального рассеяния. Фаза структурного фактора F находится при решении системы двух квадратных ур-ний: $|F_h|^2 = (A_h^{\text{a.s.}} + A_h^{\text{n.s.}})^2 + (B_h^{\text{a.s.}} + B_h^{\text{n.s.}})^2$ и $|F_{-h}|^2 = (A_{-h}^{\text{a.s.}} + A_h^{\text{n.s.}})^2 + (B_{-h}^{\text{a.s.}} - B_h^{\text{n.s.}})^2$, где $A_h^{\text{a.s.}}$ — вклад в действительную часть структурного фактора аномально рассеивающим атомом, $A_h^{\text{n.s.}}$ — то же для нормально рассеивающих атомов, $B_h^{\text{a.s.}}$ и $B_h^{\text{n.s.}}$ — соответствующие коэф. при мнимой части. Система решается при известных $A_h^{\text{a.s.}}$ $B_h^{\text{a.s.}}$, $A_{-h}^{\text{a.s.}}$, $B_{-h}^{\text{a.s.}}$, определенных предварительно из функции Паттерсона или каким-либо другим способом. Она дает 2 решения. Выбор одного из них производится на основе дополнительного исследования (с помощью $P_s(u)$-функции, метода изоморфного замещения или тяжелого атома, линейных неравенств Окая). Отмечается, что новый метод имеет значительные преимущества перед другими, в частности перед методом двойного изоморфного замещения. И. О.

50505. Индицирование рефлексов в исследованиях, включающих использование эффекта аномального рассеяния. Пердеман, Бейвут (The indexing of reflexions in investigations involving the use of the anomalous scattering effect. Peerdeman A. F., Bijvoet J. M.), Acta crystallogr., 1956, 9, № 12, 1012—1015 (англ.)

Использование эффекта нарушения закона Фриделя при аномальном рассеянии рентгеновских лучей требует установления связи координатных систем рентгенограмм и кристалла. В связи с этим предложен способ приписывания знака триплету индексов при индицировании вейссенбергограмм. Указывается, что в случае применения Г.—М.-счетчика, в отличие от метода колебания, трудностей при индицировании не возникает. Изложена схема использования аномального рассеяния для определения фазовых углов структурных факторов нецентросимметричных кристаллов. См. также РЖХим, 1957, 47131. П. Зоркий

50506. Распределение средней интенсивности для ограниченной группы рефлексов. Стэнли (The distribution of the mean intensity of a finite group of reflexions. Stanley E.), Acta crystallogr., 1955, 8, № 6, 351—352 (англ.)

В идеальном случае, когда число рефлексов не ограничено, интенсивности однородной группы рефлексов распределены по одному из двух законов в зависимости от наличия или отсутствия центра симметрии: (1) $P(z)\,dz = \exp(-z)\,dz$ [I] и $(\bar{1})$ $P(z)\,dz = (2\pi z)^{-1/2} \times \exp(-{}^1/_2 z)\,dz$ (II), где $z = I/\Sigma f^2$. Для ограниченной группы рефлексов среднее значение $\bar{z}$ зависит от числа рефлексов n, и законами распределения $\bar{z}$ будут: (1) $P(\bar{z})_n\, d\bar{z} = n^n \Gamma(n)^{-1} (\bar{z})^{n-1} \exp(-n\bar{z})\, d\bar{z}$ и $(\bar{1})$ $P(\bar{z})_n \times d\bar{z} = ({}^1/_2 n)^{1/2 n} \Gamma({}^1/_2 n)^{-1} (\bar{z})^{1/2 n - 1} \exp(-{}^1/_2 n\bar{z})\, d\bar{z}$. С увеличением n (1) $P(\bar{z})$ приближается к нормальному распределению. Среднее значение $\langle \bar{z} \rangle = 1$. Среднеквадратичное отклонение $\sigma(\bar{z})_n = ({}^1/n)^{1/2}$. Очевидно, что (1) $P(\bar{z})_n = (\bar{1})\, P(\bar{z})_{2n}$. Отсюда следует, что распределение средних значений рефлексов, взятых парами из центросимметричного распределения, дает распределение для нецентросимметричного кристалла, т. е. можно получить неверное распределение в случае перекрывания отдельных рефлексов (в частности, это может привести к неверному заключению о наличии центра симметрии в кристалле). Для определения коэф. приведения интенсивностей к абс. шкале (C) и температурного коэф. ($2B$) по Вильсону (Wilson A. J. C., Nature, 1942, 150, 152) откладывают $\ln(\langle I \rangle / \Sigma f^2)$ в виде функции от $\sin^2 \vartheta / \lambda^2$. Если выбирать интервал $\sin\vartheta$ небольшим, то (1) $\sigma(\langle I_{\text{абс}} \rangle)_n \sim (1/n)^{1/2} \Sigma f^2$ и $(\bar{1})$ $\sigma(\langle I_{\text{абс}} \rangle)_n \sim (2/n)^{1/2} \Sigma f^2$. Отсюда $\sigma(C)$ будет порядка $C\sigma(\bar{z})_n (m-1)^{-1/2}$, где m — число отдельных групп, на которые делятся N рефлексов ($N = mn$), так что в первом приближении $\sigma(C)$ равно $C(1/N)^{1/2}$ и $C(2/N)^{1/2}$ соответственно для распределений [I] и [II]. $\sigma(2B)$ будет порядка $\sigma(z)_n \lambda^2/(m-1)^{1/2} \sin^2 \vartheta_{\text{макс}}$. Такой приблизительный анализ позволяет оценить надежность C и $2B$ в зависимости от числа использованных рефлексов. И. Руманова

50507. Улучшенный метод построения узлов обратной решетки. Мартин (Improved method for plotting reciprocal lattice points. Martin W. G.), J. Appl. Phys., 1956, 27, № 5, 514—515 (англ.)

Предлагается новая сетка для построения проекции обратной решетки по рентгенограммам монокристаллов, снятых на монохроматич. излучении. Эта сетка вместе со стандартной сеткой Бернала позволяет избежать большей части вычислений, связанных с по-

строением проекции. Сетка представляет ортогон. проекцию сферы отражения на плоскость, нормальную к оси вращения кристалла. На нее нанесены концентрич. окружности и дуги, соответствующие постоянным значениям координат узлов обратной решетки z (0,1—1,0) и xi (0,1—2,0). Размер сетки выбирается в соответствии с размером проекции обратной решетки. В. Горбунов

50508. Машина-аналог для двумерного суммирования рядов Фурье в рентгеноструктурном анализе. Сурьян (An analogue computer for double Fourier series summation for X-ray crystal-structure analysis. Suryan G.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 1, 82—84 (англ.)

Дано общее описание счетной машины (СМ) для суммирования двумерных рядов Фурье, основанной на использовании синхронных магнитных регистрирующих устройств, изобретенных автором (РЖФиз, 1956, 98, 99). Исходные P_{hk} задаются последовательно, что устраняет необходимость многочисленных генераторов и амплитудных регуляторов. Конструирующаяся в настоящее время СМ может оперировать с h и k по модулю ⩽12. Время, необходимое для полного просматривания x, y-области, равно 20 сек. По мнению автора, предложенная СМ гораздо дешевле машины X-RAC (Pepinsky R., Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis. State College: Pennsylvania State University, 1952), предназначенной для тех же целей. П. Зоркий

50509. О прецизионном определении параметров решетки в связи с изучением α-титана. Санто (Precíziós rácsparaméter-meghatározás problémái α-titán vizsgálata kapcsán. Szánto István), Magyar tud. akad. musz. tud. oszt. közl., 1955, **16**, № 2-4, 233—248 (венг.)

Прецизионно измерены параметры кристаллич. решетки α-Ti на образцах, представляющих собой сублимированные на W нити диам. 0,27 *мм*. Устранение внутреннего напряжения осуществлялось путем термич. обработки нити в условиях высокого вакуума (800°, 10^{-6} *мм* рт. ст.). Измерения производились в дебаевской 19-*см* камере на микрорентгеновской установке с помощью излучения Cu-K ; интенсивность линий определялась фотометрически. Точность результатов оценивалась с помощью статистич. анализа полученных данных (Linder A., Statistische Methoden für Naturwissenschaftler, Mediziner und Ingeniure, 1951, Basel — Birkhäuser, 156). Для α-Ti получено: a 2,9506, c 4,6788 А. Увеличение параметра c находится в линейной зависимости от кол-ва примесей (до 0,5 вес. %), что позволяет определять небольшие кол-ва газообразных примесей в металле. И. Дилунг

50510. Кристаллическая структура U_2Mo. Холтман (The crystal structure of U_2Mo. Halteman E. K.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 166-169 (англ.)

На рентгенограмме сплава U с 30,4 ат. % Mo, выдержанного при 590° и затем медленно охлажденного до 400°, появляются, кроме линий твердого р-ра со структурой γ-U, сверхструктурные линии. Это указывает на образование соединения U_2Mo (γ′-фазы) с частично упорядоченной структурой (тетрагон. сингония, ф. гр. $I4/mmm$); a 3,427, c 9,834 (≈3×3,279) А, положения атомов: 2(Mo+U) (неупорядоченно) в 000 и $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2$, 4U в $00z$; $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2+z$; $^1/_2{}^1/_2{}^1/_2-z$; z 0,328±0,002. Структура относится к типу $MoSi_2$. Межатомные расстояния (в А): Mo — 8U 2,96; U — 4 Mo 2,96; U — 4 U 2,87. П. Крипякевич

50511. Структура V_4Al_{23}. Смит, Рей (The structure of V_4Al_{23}. Smith J. F., Ray A. E.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 169—172 (англ.)

Найдено, что соединение V_4Al_{23} (по данным диаграммы состояния VAl_6) имеет гексагон. структуру (ф. гр. $P6_3/mmc$), a 7,692, c 17,04 А. Положение атомов определено построением проекций Паттерсона и Фурье (с применением разностных синтезов). Координационные числа для всех атомов равны 12. Координационные многогранники атомов V имеют вид икосаэдров. Средние межатомные расстояния V — V и Al — Al близки к расстояниям в чистых металлах; средние расстояния V — Al сокращены по сравнению с суммами атомных радиусов. В отношении зон Бриллюэна структура V_4Al_{23} родственна структурам Co_2Al_5, Fe_3NiAl_{10} и Mn_3SiAl_9. П. Крипякевич

50512. Упорядочение атомов в σ-фазе. Каспер, Уотерстрат (Ordering of atoms in the σ phase. Kasper J. S., Waterstrat R. M.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 3, 298—295 (англ.)

Нейтронографически исследовано упорядочение атомов в σ-фазах систем Ni — V, Fe — V и Mn — Cr, не поддающееся рентгенографич. изучению из-за близости атомных номеров компонент. Предположено, что атомы занимают те же положения, что и в структуре σ-фазы системы Co — Cr с пятью кристаллографически различными сортами атомов в ф. гр. $P4/mnm$: I в 2 (b); II в 4 (f) x 0,103; III в 8 (i) x 0,371, y 0,037, IV в 8 (i) x 0,566, y 0,240; V в 8 (j) x 0,316, z 0,250. Образцы готовились из максимально чистых компонентов путем длительной выдержки (до 120 час.) в инертной атмосфере при различной т-ре. В системе Ni — V внутри интервала гомогенности σ-фазы исследованы составы Ni_9V_{21} (a 9,04, c 4,67, ρ (рент.) 7,011), $Ni_{11}V_{19}$ (a 8,98, c 4,64, ρ(рент.) 7,198) и $Ni_{13}V_{17}$ (a 8,95, c 4,63, ρ (рент.) 7,338); распределение атомов: Ni в I и IV; V в II и V; Ni + V в III. В σ-фазе системы Fe — V при составе $Fe_{12}V_{18}$ атомы Fe распределяются в: 1,7 Fe в I; 1,5 Fe в III, 6,8 Fe в IV и 2Fe в V. В σ-фазе системы Mn — Cr при составе Mn_3Cr высокотемпературное состояние (фиксированное закалкой с 1100°) соответствует распределению атомов Cr: 1 в положении II, 3 — в III, 3,5 — в V. Отмечается сходство с системой Mn — Mo (РЖМет, 1956, 5634). Упорядочение различных атомов рассматривается в связи с координационным числом в структуре σ-фазы. Р. Озеров

50513. Изменения структуры кристаллов металлов и их влияние на кинетику твердения твердых растворов алюминия. Бергезан (Les modifications de structure du cristal métallique et leur influence sur la cinétique du durcissement structural des soulutions solides d'aluminium. Berghezan Aurel), Publs scient. et techn. Ministère air, 1953, № 283, iii, 95 p. (франц.)

50514. Матричная фаза в низкотемпературном бейните и отпущенном мартенсите. Уэрнер, Авербах, Коэн (Matrix phase in lower bainite and tempered martensite. Werner F. E., Averbach B. L., Cohen Morris), J. Metals, 1956, 8, № 10, 1484 (англ.)

50515. О переходе порядок — беспорядок в кубических кристаллах Fe_2O_3. Бехар, Коллонг (Sur la transformation ordre-désordre dans la phase sesquioxyde de fer cubique. Behar Isaac, Collongues Robert), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5. 617—619 (франц.)

Авторы считают, что многочисленные дополнительные линии на порошкограммах (П) γ-Fe_2O_3 (I) по сравнению с П Fe_3O_4 могут быть интерпретированы, если принять ячейку I тетрагон. с $a = 8,322$ А и $c/a = 2$. Дополнительные линии соответствуют появлению сверхструктуры, связанному с правильным расположением пустот в кристаллич. решетке I. Менее упорядоченная структура получена нагреванием I до 620° с последующей закалкой. По ранее описанной

методике (Mason B., Geol. Fören. Stockh. Förh., 1943, 65, 95) получено I, П которого совершенно не имели дополнительных линий. П. Зоркий

50516. Тетрабромид урана UBr_4. Дуглас с, Старицкий (Uranium tetrabromide, UBr_4. Douglass R. M., Staritzky Eugene), Analyt. Chem., 1957, 29, № 3, 459 (англ.)

Морфологически исследованы кристаллы UBr_4. Параметры монокл. решетки: a 10,92, b 8,69, c 7,05 A, ρ 5,35, $z = 4$. Оптич. свойства: $n_X = 1{,}86$, $n_Y = 2{,}02$, $n_Z = 2{,}06$, $Z = b$, угол $X \wedge c$-мал, $2V_X = 51 \pm 3°$. Приведены спектры поглощения вдоль осей X, Y, Z и значения I и d порошкограммы. В. Глазков

50517. Абсолютная структурная конфигурация хлорида и бромида меди и халькопирита; проверка морфологической теории нецентросимметричных мериэдрических кристаллов. Монье, Керн (Configuration structurale absolue du chlorure cuivreux, du bromure cuivreux, et de la chalcopyrite; vérification d'une théorie morphologique des cristaux mériėdres non centrés. Monier Jean-Claude, Kern Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **241**, № 1, 69-71 (франц.)

С целью подтверждения предложенной ранее теории (РЖХим, 1956, 18652) исследована связь структуры и внешней формы кристаллов CuCl (I), CuBr (II) и $CuFeS_2$ (III). Кристаллы I и II (тетраэдры) и III (сфеноэдр) сточены таким образом, что появлялись искусств. грани (ИГ), параллельные естественным (ЕГ). Фигуры травления ИГ и ЕГ оказались разными. Отсюда, а также из того, что при пьезоэффекте на ЕГ получался всегда положительный заряд, вытекала принципиальная возможность существования в каждом случае прямого или инвертированного кристаллич. многогранника. Рентгенографически (λ Zn) с использованием явления аномального рассеяния, которое возникало вследствие близости частот K-края поглощения Cu и $K\beta_1$-линии Zn, установлено, что ЕГ являются гранями $\{\overline{1}\overline{1}\overline{1}\}$ для I и II и $\{\overline{1}\overline{1}\overline{2}\}$ для III. Из структур I, II, III вытекает, что их грани могут представлять собой слои ионов Cu^+ и $(Cu^{2+} + Fe^{2+})$ или Cl^-, Br^- и S^{2-}. Бо́льшая поляризуемость анионов, обусловливающая меньшую вероятность осаждения частицы на образованных ими плоскостях (РЖХим, 1956, 6264), указывает, по мнению авторов, на то, что грани кристаллов представлены анионами. В случае кристаллов β-SiC вследствие малой разницы в поляризуемости Si и C вероятности осаждения на гранях (111) и $(\overline{1}\overline{1}\overline{1})$ почти равны; этим объясняется образование кристалла, внешняя форма которого не выявляет нецентросимметричности структуры. П. Зоркий

50518. Исследования тройных халькогенидов. IX. О структуре $CuTi_2S_4$. Хан, Хардер. X. Опыты смешивания сульфидов титана с сульфидами двухвалентных переходных металлов. Хан, Хардер, Брокмюллер XI. Опыты получения тиоперовскитов. Хан, Мучке (Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. IX. Über die Struktur des $CuTi_2S_4$. Hahn Harry, Harder Bernhard. X. Versuche zur Umsetzung von Titansulfiden mit Sulfiden zweiwertiger Übergangsmetalle. Hahn Harry, Harder Bernhard, Brockmüller Wolfgang. XI. Versuche zur Darstellung von Thioperowskiten. Hahn Harry, Mutschke Ursula), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **288**, № 5-6, 257—259; 260—268; 269—278 (нем.)

IX. Нагреванием в вакууме при т-ре 500—600° эквивалентных кол-в TiS_2 и порошка Cu (или Ti_2S_3, Cu_2S_4S) получено соединение $CuTi_2S_4$ в виде темного, мелкокристаллич. порошка с металлич. блеском. При более высоких т-рах оно разлагается. На основании исследования рентгенограмм порошка авторы заключают, что это соединение имеет структуру нормальной шпинели. Параметры решетки: a $9{,}86_0$ kX ϱ (изм.) 3,80; ϱ (рентг.) $3{,}95_3$; для S x 0,382.

X. Исследовались системы FeS — TiS — TiS_2 (I), CoS — TiS — TiS_2 (II), NiS — TiS — TiS_2 (III), а также взаимодействие VS, CrS и MnS с Ti_2S_3 (Ti_3S_4-фаза) при т-ре 600—1000° в вакууме. Во всех системах обнаружена фаза твердого р-ра, структура которой представляет собой постепенный переход от структурного типа NiAs к типу CdJ_2. Область гомогенности этой фазы в системе I очень велика и резко уменьшается в ряду I — II — III. Склонность VS, CrS и MnS к образованию твердых р-ров с Ti_2S_3 существенно меньше.

XI. Нагреванием в вакууме при 600—1000° сульфидов щел.-зем. металлов, а также MgS с TiS_2 и ZrS_2 получены соединения $SrTiS_3$ (IV), $BaTiS_3$ (V) и $BaZrS_3$ (VI). Рентгенограммы порошка IV и V могут быть проиндицированы в тетрагон., гексагон. и ромбич. сингониях, причем имеются следующие соотношения: $a_г = b_р$; $C_г = a_т = c_р = {}^1/_2 a_р$; $c = {}^1/_2 a_г$. Параметры решетки (в гексагон. установке): IVa $6{,}57_7$, c $5{,}69_8$ kX, ϱ (изм.) $3{,}5_6$; V $6{,}71_7$, $5{,}81_7$ kX; 4,00 $Z = 2$. IV и V изоструктурны $BaNiO_3$, являющегося гексагон. аналогом перовскита (Lander I. I., Acta crystallogr., 1951, 4, 148). VI образует 2 модификации с точкой перехода ~ 900°: низкотемпературную с тетрагонально-искаженной структурой перовскита (a $4{,}98_0$ c $5{,}07_3$ kX; ϱ(изм.) 4,23, $Z = 1$; ф. гр. $P/4mmm$) и высокотемпературную с более сложной структурой. Ч. VIII см. РЖХим, 1956, 67679. Э. Юхно

50519. Исследование двойных хлоридов висмута и калия. Нарделли, Брайбанти, Кьеричи (Ricerche sui cloruri doppi di bismuto e potassio. Nardelli Maıio, Braibanti Antonio, Chierici Ines), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 11, 1031—1036 (итал.)

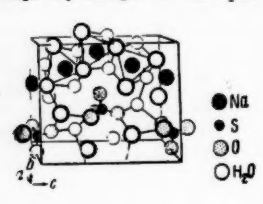
При исследовании системы KCl — $BiCl_3$ — HCl — H_2O при 25° и повышенной кислотности обнаружено образование гексагон. кристаллов $K_7Bi_3Cl_{16}$ (I), ромбич. $K_2BiCl_5 \cdot 2H_2O$ (II) и монокл. $KBiCl_4 \cdot H_2O$ (III). Параметры решетки: I a 12,81, c 33,39 A, $Z = 6$, ϱ 3,01; II a 8,38, b 12,23, c 21,83 A, $Z = 8$, ϱ 2,96, ф. гр. $D_{2h}^{9,11,16}$ или $C_{2v}^{5,8,9}$; III a 17,19, b 7,18, c 12,87 A, β 111,6°, $Z = 8$, ϱ 3,69, ф. гр. C_{h2}^6 или C_s. Ранее описанное соединение Sb (Benedict F. G., Proc. Amer. Acad., 1894, 29, 212) оказалось изоструктурным I и имеющим ф-лу $K_7Sb_3Cl_{16}$. Нагревание II при 100° в токе газообразного HCl приводит к образованию безводн. K_2BiCl_5. Б. Каплан

50520. Сравнение пикнометрической и рентгеновской плотностей для систем NaCl — NaBr и KCl — KBr. Уоллам, Уоллес (A comparison of pycnometric and X-ray densities for the sodium chloride-sodium bromide and potassium chloride-potassium bromide systems. Wollam John S., Wallace W. E.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1654—1656

Разность плотностей ϱ(рент.) — ϱ(пикн.) в системах NaCl — NaBr и KCl — KBr оказалась в большинстве случаев больше для твердых р-ров, чем для чистых в-в, что свидетельствует о меньшем кол-ве дефектов кристаллич. решетки у последних. Результаты сравниваются с данными предыдущих исследований (Tammann G., Krings W., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1923, 130, 229; Oberlies F., Ann. Phys., 1928, **87**, 238; Bellanca A., Periodico mineral, 1939, **10**; Nickels J. E. и др. J. Phys. Chem., 1949, **53**, 625), причем значения ϱ(пикн.) оказались выше найденных другими авторами значений, вследствие чего разности плотностей соответственно уменьшены. П. Зоркий

50521. Рентгенографическое исследование глауберовой соли. Мёлендейк (An X-ray study of Glaubersalt. Meulendijk P. N.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1956, B59, № 5, 493—495 (англ.)

Изучена методом Вейссенберга $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$: *a* 11,43, *b* 10,34, *c* 12,90A, β = 107°45′, ϱ 1,464, *Z* = 4, ф. гр. $P2_1/c$. Координаты атомов определены с помощью метода изоморфного замещения с привлечением $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O$ и построением проекций *P*(*u*, *v*, *w*) и ϱ(*x*, *y*, *z*) вдоль [010] и [001], *R* = 0,14. В структуре содержатся атомы Na, октаэдрич. окруженные молекулами H_2O, тетраэдры SO_4 и молекулы H_2O, не связанные с катионами. Все молекулы H_2O имеют различное тетраэдрич. окружение (всего 5 сортов молекул H_2O). На рис. представлена 1/2 элементарной ячейки. Л. Ковба



50522. О смешанных кристаллах в системах фосфиды — сульфиды и арсениды — селениды. Юца, Упхофф (Über Phosphid/Sulfid- und Arsenid/Selenid-Mischkristalle. Juza R., Uphoff W.), Angew. Chem., 1957, 69, № 3, 96 (нем.)

В системах $Li_5SiP_3 — Li_2S$, $Li_7VP_4 — Li_2S$, $Li_5SiAs_3 — Li_2Se$, $Li_5TiAs_3 — Li_2Se$, $Li_5GeAs_3 — Li_2Se$ и $Li_7VAs_4 — Li_2Se$ констатированы непрерывные области твердых р-ров, в системах $Li_5TiP_3 — Li_2S$ и $Li_5GeP_3 — Li_2S$ эти области ограничены. Э. Юхно

50523. Рентгеноструктурные исследования систем двойных и тройных карбонатов и окислов щелочноземельных металлов. Остапченко Е. П., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, 20, № 10, 1105—1111

С целью изучения физ.-хим. процессов, происходящих в оксидном катоде, рентгенографически (метод порошка, λCu, λCo) исследованы кристаллич. структура совместно осажденных двойных и тройных карбонатов Ba, Sr и Ca, процесс разложения карбонатов в окислы, а также структура совместно прокаленных двойных и тройных окислов Ba, Sr и Ca. Показано, что образование смешанных кристаллов (Ba, Sr)O и (Sr, Ca)O уменьшает работу выхода и увеличивает эмиссионную способность по сравнению с чистыми окислами. В смеси BaO-CaO твердый р-р не образуется, в связи с чем существенного уменьшения работы выхода нет. Обсуждается зависимость эмиссионной способности от кристаллич. структуры. П. Зоркий

50524. Фосфаты и арсенаты цезия и двухвалентного гидратированного катиона. Феррари, Тани, Бонати (Fosfati ed arseniati di cesio e un catione bivalente esaidrato. Ferrari Adolfo, Tani Maria Eleonora, Bonati Rosaria), Gazz. chim. ital., 1956, 86, № 11, 1026—1030 (итал.)

Рентгенографически исследованы соединения типа $CsM(OH_2)_6XO_4$, где M — 2-валентный катион и X — P или As. $CsMn(OH_2)_6PO_4$ и $CsCd(OH_2)_6PO_4$ принадлежат к гексагон. сингонии (с ф. гр. $P6_3mc$ и параметрами решетки соответственно: *a* 6,92, *c* 11,95; *a* 7,02, *c* 12,12 A) и изоструктурны ранее изученному $CsMg(OH_2)_6PO_4$ (РЖХим, 1955, 45340; 1956, 38764). Остальные соединения (с M — Fe, Co, Ni и $CsMn(OH_2)_6AsO_4$) изоструктурны $CsMg(OH_2)_6AsO_4$. Приведены параметры решетки для изученных соединений. Б. Каплан

50525. Магнуссонит, новый арсенитный минерал из рудника Лонгбан в Швеции. Габриэльсон (Magnussonite, a new arsenite mineral from the Långban mine in Sweden. Gabrielson O.), Arkiv mineralogi och geol., 1957, 2, № 1-2, 133—135 (англ.)

Описан новый минерал магнуссонит; хим. состав: $(Mn,Mg,Cu)_5(OH,Cl)(AsO_3)_3$. Цвет травянисто-зеленый до изумрудно-зеленого. Черта белая. Твердость 3,5—4. Параметр куб. решетки (по порошкограмме, с применением Г.—М.-счетчика) 16,05±0,05 A, ϱ 4,30, *Z* = 16, *n* = 1,980±0,005. Приведены значения *I* и *d* порошкограмм. В. Глазков

50526. Индерит и герстлейит из боратного района Крамер, округ Керн, Калифорния. Фрондел, Морган (Inderite and gerstleyite from the Kramer borate district, Kern County, California. Frondel Clifford, Morgan Vincent), Amer. Mineralogist, 1956, 41, № 11—12, 839—843 (англ.)

Минералогически, оптически и рентгенографически (методы порошка, вращения и Вейссенберга) изучены индерит (I) и герстлейит (II). Хим. анализы дают ф-лы $Mg_2B_6O_{11} \cdot 15H_2O$ для I и $(Na,Li)_4As_2Sb_8S_{17} \cdot 6H_2O$ для II. Твердость 2,5 для I и II, ϱ 1,861 для I и 3,62 для II. Оптич. данные: I двухосный отрицательный, n_p 1,490, n_m 1,511, n_g 1,520; II двухосный, $n > 2,01$, обнаруживает слабый плеохроизм. Порошкограммы показывают, что изучавшиеся образцы I идентичны описанным ранее (Heinrich E. W., Amer. Mineralogist, 1946, 31, 71), но отличаются от I, найденного в Казахстане (Болдырева А. М., Зап. Всеросс. минералог. о-ва, 1937, сер. 2, 66, 651). Для II параметры решетки: монокл., *a* 5,6, *c* 4,9 A, β 97 ± 3°. II полностью растворяется в разб. щелочах и разлагается разб. HCl с выделением H_2S и образованием желтого осадка. П. З.

50527. Кристаллическая структура феррокарфолита. Мак-Гиллаври, Корст, Мур, Плас (The crystal structure of ferrocarpholite. MacGillavry Caroline H., Korst W. L., Moore Elisabeth J. Weichel, Plas H. J. van der), Acta crystallogr., 1956, 9, № 10, 773—776 (англ.)

Методами колебания, вращения и Вейссенберга ($\lambda Cu\text{-}K_\alpha$, $Mo\text{-}K_\alpha$) изучен феррокарфолит $FeAl_2(OH)_4 Si_2O_6$: *a* 13,77, *b* 20,18, *c* 5,10₉ A, *Z* = 8, ф. гр. *Ccca*. Координаты атомов определены методами трехмерных сечений Паттерсона и Фурье. Структура содержит цепи $[SiO_3]_n$ из тетраэдров SiO_4, подобные цепям в структуре пироксенов. Эти цепочки вместе с цепями из октаэдров AlO_6 образуют цепочечные группы $Si_4Al_2O_6$ (вдоль оси *c*), связанные между собой октаэдрами AlO_6 и FeO_6. Л. Ковба

50528. Феррокарфолит — карфолит. Штрунц (Ferrokarpholith — Karpholith. Strunz H.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 3, 238 (нем.)

Рентгенографическое исследование карфолита $MnAl_2[(OH)_4|Si_2O_6]$ (I) показало его изоморфизм с феррокарфолитом (см. пред. реф.). Параметры ромбич. решетки I: *a* 13,86, *b* 20,13, *c* 5,12 A, ϱ(эксп.) 2,9, ϱ(рент.) 3,060, *Z* = 8, ф. гр. *Ccca*. Э. Гилинская

50529. Исследование минералов группы слюд: полиморфизм среди высококремнеземистых серицитов. Хейнрих, Левинсон (Studies in the mica group; polymorphism among the high-silica sericites. Heinrich E. Wm., Levinson A. A.), Amer. Mineralogist, 1955, 40, № 11-12, 983—995 (англ.)

Рентгенографическое (λCu) исследование полиморфизма среди высококремнеземистых серицитов проведено методом Вейссенберга и, при отсутствии монокристаллов, методом порошка. Для алургитов из разных мест (Сант Марсель, Италия; Восточный Тироль, Австрия; Кайон Пасс, Калифорния; Ультевис, Швеция) обнаружены полиморфные формы (ПФ) *3T* и *2M*, для марипозитов (Карсон Гилл, Калифорния, Каньен Сан-Францискито, Калифорния) — ПФ *2M* и *1M*, для фенгитов, включая серициты (Фонтан, долина Германаска, Италия; горы Адула, Швейцария; Амелия, Виргиния, США) — ПФ *3T*, *2M* и *1M*. ПФ *3T*

и *2M* в изученных слюдах оказались наиболее тесно связанными, а в некоторых образцах они встречались внутри одного и того же слоя слюды. Установить хим. природу отдельных типов полиморфизма не удалось, так как большинство доступных авторам анализов выполнены на образцах, состоящих из смеси различных ПФ. Оказалось возможным установить, что слюды со средними значениями *2V* относятся к ПФ *2M*; слюды, у которых $2V \approx 0$, имеют ПФ *3T* в случае хорошо развитых кристаллов фенгита и алургита и форму *1M* — в случае плохо развитых кристаллов высококремнеземистых серицитов и марипозитов. Характер полиморфизма не удается объяснить ни вариациями хим. состава, ни состоянием той среды, где шло образование слюд. В. Франк-Каменецкий.

50530. **Структурное исследование бёмита и диаспора в боксите. Иберг** (Strukturuntersuchungen von Böhmit und Diaspor im Bauxit. Iberg R.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 102—106 (нем.)

В результате исследования с помощью ИК-спектрометра образцов бокситов из Греции, состав которых, помимо того, контролировался рентгеновским дифрактометром, определялись относительные конц-ии в них бёмита и диаспора; установлена зависимость от этого фактора продуктивности боксита в получении глинозема. Последняя тем выше, чем больше содержание бёмита. Б. Звягин

50531. **К изучению бёмита и диаспора в боксите. Иберг** (Zur Kenntnis von Böhmit und Diaspor im Bauxit. Iberg Rolf), Chimia, 1957, **11**, № 1, 13—16 (нем.)

В дополнение к предыдущей работе (см. пред. реф.) дана минералогич. и структурная характеристики бёмита и диаспора. Б. Звягин

50532. **Структура хризотила. II. Клино-хризотил. III. Орто-хризотил. IV. Пара-хризотил. Уиттакер** (The structure of chrysotile. II. Clino-chrysotile. III. Ortho-chrysotile. IV. Para-chrysotile. Whittaker E. J. W.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 855—862, 862—864, 865—867 (англ.)

II. В развитие предыдущей работы (часть I, РЖХим, 1954, 21323) рассматривается кристаллич. структура клино-хризотила. Изучавшийся материал из Беллс Майн (Тетфорд, Квебек) представляет собой волокна 17×0,14×0,07 *мм*. Получены эквинаклонные рентгенограммы вращения (РЖХим, 1953, 1398) для всех слоевых линий до десятой. Установлена моноклинная цилиндрич. решетка типа C_2 3-го рода (РЖХим, 1957, 36907) с параметрами: *a* 14,65, *b* 9,2; *c* 5,34 А; β 93°16′. Положения атомов уточнены методом проб и методами Фурье-анализа. Выяснено, что структура построена из каолиноподобных слоев $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$, свернутых в цилиндрич. трубки и расположенных с периодом *a* в 2 слоя. Отмечаются следующие искажения в структуре: атомы O оснований тетраэдров лежат не в одной плоскости, атомы Si смещены из центров к основаниям тетраэдров, атомы Mg — из центров к гидроксильным основаниям октаэдров. Можно предполагать, что цилиндрич. слои беспорядочно смещены относительно друг друга в направлении оси *b*, и упорядоченно — вдоль оси *c* (ось *c* совпадает с осью трубок, ось *b* изогнута в спираль 1-го порядка вокруг оси *c*).

III. Орто-хризотил, как и клино-хризотил (см. сообщение II), имеет кристаллич. структуру, основанную на цилиндрич. решетке типа C_2. Изучавшийся материал из Куддапа (Мадрас, Индия) представляет собой волокна (11 × 0,15 × 0,10 *мм*), содержавшие кроме орто-хризотила до 22% примеси клино-хризотила. Рентгенографич. установлена ромбич. цилиндрич. решетка 1-го рода с образующей параллельной оси *c*, *a* 14,63; *b* 9,2; *c* 5,34 А. Положения атомов уточнялись методом проб и методами Фурье-анализа. Установлено, что структура отдельных слоев почти совершенно тождественна структуре слоя у клино-хризотила, но чередующиеся слои обращены треугольными основаниями своих октаэдров в противоположные стороны. Смежные слои беспорядочно смещены друг относительно друга в направлении оси *b* и упорядоченно — в направлении оси *c*.

IV. В отличие от клино- и орто-хризотила пара-хризотил, присутствующий как незначительная составная часть во многих образцах хризотилов, имеет параллельно оси волокна период повторяемости *b* 9,2 А. Изучен минерал из Южной Африки, содержащий достаточно большое кол-во пара-хризотила для получения эквинаклонных рентгенограмм вращения. Для пара-хризотила установлена ромбич. цилиндрич. решетка 2-го рода с параметрами: *a* 14,7, *b* 9,24, *c* 5,3 А. Особенности структуры орто- и клино-хризотила распространяются и на пара-хризотил и объясняют особенности его дифракционной картины, в частности, большое число отсутствующих рефлексов (все *hkl*, *h0l*, *0kl* при $k + l \neq 2n$; *hk0* при $k \neq 6n$; *h00* при $h \neq 2n$). Смежные слои обращены в противоположные стороны основаниями своих октаэдров, и смещены упорядоченно в направлении оси *b* и неупорядоченно — в направлении оси *c*. Вследствие вероятного наличия плоскости симметрии, перпендикулярной оси *b*, для пара-хризотила невозможен полиморфный аналог, каким клино-хризотил является по отношению к орто-хризотилу.

В. Франк-Каменецкий

50533. **Кристаллическая структура хлористого циана. Хейарт, Карпентер** (The crystal structure of cyanogen chloride. Heiart Robert B., Carpenter Gene B.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 11, 889—895 (англ.)

Рентгенографически исследованы (методы колебания, вращения, Вейссенберга, λCu-K_α, λMo-K_α, съемка при —30 ± 5°) кристаллы ClCN. В-во получалось по ранее предложенной методике (Coleman и др., Inorg. Syn., 1946, **2**, 90). Параметры решетки: ромбич., *a* 3,684, *b* 3,977, *c* 5,740 А, ϱ(эксп.) 1,55, *Z* = 2, ф. гр. *Pmmn*. Предварительная структура найдена методом проб. Произведены 2 последовательных линейных синтеза $\varrho(^1/_4{}^1/_4z)$ и 2 цикла уточнения координат атомов и параметров анизотропного температурного фактора методом наименьших квадратов. $R = 8{,}0\%$. Стандартное отклонение (в долях *c*): $\sigma_{(Cl)} = 0{,}000$ $\sigma_{(C)} = 0{,}0029$ $\sigma_{(N)} = 0{,}0019$. Координаты атомов: $^1/_4{}^1/_4z$, где *z* равно для Cl 0,1499, C 0,4239, N 0,6258. Структура изоморфна BrCN. Линейный характер молекул подтвержден трехмерным расчетом ϱ(*xxz*). Молекулы образуют цепи параллельно *c*. Межатомные расстояния между цепями (в А). Cl — Cl 3,87, и 3,98 Cl — N 3,70. Расстояния между концами связанных в цепи молекул (3,01 А) меньше суммы ван-дер-ваальсовых радиусов, однако в этом случае уплотнение меньше, чем для JCN и BrCN. При обсуждении структуры использована предложенная ранее (Townes C. H., Dailey B. P., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 35; РЖХим, 1956, 194) схема резонанса между структурами: X—C≡N (I), X+=C=N− (II), —X+—C−=N (III). Уменьшение связи C—Cl при переходе от газа к кристаллу объяснено влиянием II или III или обоих. Предположение о преимущественном влиянии II приводит к представлению об электростатич. взаимодействии (рассчитано по Ewald P. P., Ann. Phys., 1921, **64**, 253) атомов Cl и N разных молекул. Эти выводы распространены на JCN и BrCN, причем расчеты Таунеса и Дейли автор подвергает сомнению. П. З.

50534. **Кристаллическая структура нестабильной формы хлорацетамида. Катаяма** (The crystal

structure of an unstable form of chloroacetamide. Katayama Mikio), Acta crystallogr., 1956, 9, № 12, 986—991 (англ.)

Исследована структура нестабильной модификации $CH_2ClCONH_2$, кристаллизующейся из водн. р-ров. Параметры решетки: a 7,45, b 5,15, c 10,27 A, β 102,5°, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/a$. Съемки проводились методами вращения, колебания и рентгеногониометра (λCu-K_α). При определении структуры применялись двумерные проекции Паттерсона и Фурье и разностные синтезы Фурье вдоль осей a и b. Межатомные расстояния и валентные углы: $C_{(1)}$ —Cl 1,76, $C_{(1)}$-$C_{(2)}$ 1,51, $C_{(2)}$—O 1,25, $C_{(2)}$—N 1,40 A, Cl—C—C 115°, O—C—N 116°, C—C—N 120°, C—C—O 124°. Стандартное отклонение координат атомов ~0,03 A. Атомы $C_{(1)}$, $C_{(2)}$, O и N лежат в одной плоскости. Связь C—Cl находится приблизительно в *цис*-положении по отношению к связи C—N за счет отталкивания между сильными диполями C=O и C—Cl. Для ряда соединений, содержащих амидную группу, установлена обратная зависимость между длиной связи C—N и величиной валентного угла O—C—N, которую автор объясняет взаимным отталкиванием валентно не связанных атомов и эффектом резонанса. В $CH_2ClCONH_2$ имеются слабые водородные связи N—H...O (3,05; 3,37 и 3,39 A), что обусловливает легкость его сублимации. При переходе в устойчивую модификацию часть этих водородных связей рвется, а остальные упрочняются (о структуре стабильной формы см. РЖХим, 1956, 67702). Л. Школьникова

50535. Рентгенографическое исследование тиациклогексана. Кондо (An X-ray study on thiacyclohexane. Kondo Seiichi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 9, 999 (англ.)

Рентгенографически (методы Лауэ, вращения и колебания λ Cu-K_α и λ Mo-K_α съемка при 14°) исследована устойчивая в интервале 240,02—292,25° K модификация тиациклогексана (РЖХим, 1956, 15541). Монокристаллы получались в капилляре медленным охлаждением расплава, причем обычно [110] оказывалось параллельно оси капилляра. Параметры решетки: куб. гранецентр., a 8,69 A, ρ(эксп.) 0,985, ρ(выч.) 1,036, $Z = 4$. Обнаружены распределение интенсивностей рефлексов и сильное диффузное рассеяние, характерные для пластичных кристаллов (Oda T., X-rays, 1948, 5, 26). П. Зоркий

50536. Кристаллическая структура бромида и йодида ацетилхолина. Сёрум (The crystal structures of acetyl choline bromide and acetyl choline iodide. Sörum Harald), Acta chem. scand., 1956, 10, № 10, 1669 (англ.)

Рентгенографически (методы колебания и Вейссенберга, λCu-K_α) изучены кристаллы бромида (I) и йодида (II) ацетилхолина. Параметры решетки: I монокл., a 10,55, b 13,67, c 7,18 A, β 70,0°, ρ(рент.) 1,43, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1$; II монокл., 8,32, 16,44, 31,80, 90°, 1,67, 16. В случае I наличие сильных сверхструктурных рефлексов неизвестного ранее типа указывает на то, что выбранная ячейка является лишь псевдоячейкой или что имеет место двойникование. П. Зоркий

50537. Кристаллические модификации тетрагидрохлорида бигеранила. Сёрум, Барстад, Дале (Crystal modifications of bigeranyl tetrahydrochloride. Sörum Harald, Barstad Jan, Dale Johannes), Acta chem. scand., 1956, 10, № 10, 1663—1664 (англ.)

Рентгенографически (методы колебания и Вейссенберга, λCu-K) и с помощью ИК-спектров поглощения изучены кристаллы $C_{20}H_{38}Cl_4$ (Sörensen N. A. и др., Acta chem. scand., 1951, 5, 757). Кристаллизацией их охлажд. р-ра в ацетоне и р-ра в CS_2 при комнатной т-ре получены две модификации с т. пл. 95° (I) и 110° (II) соответственно. I самопроизвольно переходит в II; при комнатной т-ре время этого перехода измеряется неделями, при 80° — часами или минутами. Расплавившись при 95°, в-во затвердевает снова и вновь плавится при 110°. Параметры решетки: I монокл., a 38,6, b 10,20, c 5,99 A, γ 93,0°, ρ(эксп.) 1,18, ρ(выч.) 1,81, $Z = 4$, ф. гр. $P2_1/b$; II трикл., a 20,91, b 9,77, c 6,04 A, α 87°13', β 92°52', γ 102°55', ρ(эксп.) 1,19, ρ(выч.) 1,186, $Z=2$. Сравнение данных для I с полученными для мезоформ гексагидрохлорида сквалена $C_{30}H_{56}Cl_6$ (РЖХим, 1955, 51332) показывает, что I является мезоформой. Различие ИК-спектров I и II обусловлено, по мнению авторов, скорее изменениями в молекуле, связанными с вращением вокруг какой-либо связи в цепи, чем перемещением молекул в кристалле. П. Зоркий

50538. Кристаллическая структура продукта присоединения бисульфита натрия к акролеину. Тан Ю-ци, Хао Жунь-юн, Чжоу Гун-ду (丙烯醛亞硫酸 鈉加合物的晶體結構・唐有祺，郝潤蓉，周公度), 化學 報，Хуасюэ сюэбао, Acta chim. sinica, 1956, 22, № 5, 391—408 (кит.; рез. англ.)

Рентгенографически исследованы ромбич. кристаллы $CH_2{=}CHCHO \cdot 2NaHSO_3 \cdot 4H_2O$. Параметры решетки: a 18,24, b 7;05, c 4,77 A, $Z = 2$, ф. гр. $P2_12_12$ (возможна также ф. гр. C^{z}_{2v}). Положение групп SO_3 и атомов Na определено в основном из ряда сечений Паттерсона, координаты легких атомов найдены из синтезов ρ(xy0), ρ(x0z) и ρ(x¹/₄z). В результате исследования установлено, что продукт присоединения является рацемич. 1-оксипропан-1,3-дисульфонатом. Межатомные расстояния в дисульфонат-ионе соответствуют ковалентным связям: C—S 1,78, S—O 1,42, C—C 1,54, C—O 1,43 A; валентные углы: O—S—O 108—110°, S—C—C 109°, C—C—C 106°, S—C—O 109°. Молекулы H_2O связаны друг с другом и с ионами дисульфоната водородными связями. Ионы Na окружены октаэдрически атомами O. По резюме авторов

50539. Моноклинный сульфат глицина: кристаллографические данные. Вуд, Холден (Monoclinic glycine sulfate: crystallographic data. Wood Elizabeth A., Holden Alan N.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 2, 145—146 (англ.)

Оптически и рентгенографически (метод Вейссенберга, λMo) изучен сульфат глицина. Наблюдается спайность параллельно (010), т. е. перпендикулярно к ферроэлектрич. оси. Кристаллы оптически отрицательны, $2V = 40 \pm 5°$. Острая биссектриса параллельна b, плоскость оптич. осей образует с c угол ~93° и, **вероятно**, параллельна (102). Параметры решетки: монокл., a 9,15, b 12,69, c 5,73 A, β 105°40', ρ(эксп.) 1,69, ρ(выч.) 1,66 для ф-лы $(CH_2NH_2COOH)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot 4H_2O$ и 1,68 для $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (I); результаты хим. анализа соответствуют I; $Z = 2$, ф. гр. $P2_1$. Отмечается сходство структуры со структурой глицина (Albrecht G., Corey R. B., J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1087). Из р-ра, содержащего в отношении 1 : 1 H_2SO_4 и глицин, выпадают ромбич. кристаллы $(CH_2NH_2COOH)_2 \cdot H_2SO_4$ (II). Выращены также кристаллы $(CH_2NH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$ и $(CH_2NH_2COOH)_2 \cdot H_2SeO_4$, изоморфные I и II соответственно. П. Зоркий

50540. Структура 5'-бром-5'-дезокситимидина. Ибер (Structures de la 5'-bromo-5'-deoxythymidine. Huber M.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 2, 129—133 (франц.; рез. англ.)

Рентгенографически (метод Вейссенберга, λCu-K_α) изучены монокл. (A) и ромбич. (B) модификации игольчатых кристаллов 5'-бром-5'-дезокситимидина. Параметры решетки: A a 25,50, b 5,50, c 8,95 A, β 108;

$Z = 4$, ф. гр. $C2$; B 23,10, 9,55, 5,42, 4, $P2_12_12_1$. Для A проведены синтезы $F(h0l)$, $F_{(\text{эксп.})}(h0l) - F_{(\text{выч})}(h0l)$, обобщенные синтезы $P(h1l)$ и $P(h2l)$; для B—$F(hk0)$, $F(h0l)F_{(\text{эксп.})}(h0l) - F_{(\text{выч})}(h0l)$. Факторы сходимости: R_A $(h0l)$ 0,27, R_B $(hk0)$ 0,20, R_B $(h0l)$ 0,21. Среднее отклонение координат атомов C, N, O для B: $\sigma(x) = \sigma(y) = 0{,}05$ A; для z вероятная ошибка ±0,04 A. Расстояния между атомами соседних молекул для A: $O_{(6)} - O_{(3)}$ 2,7, $N_{(1)} - O_{(3)}$ $(h0l)$ A. Среднее отклонение межатомных расстояний 0,07—0,10 A, валентных углов 6—7°. Структуры A и B отличаются друг от друга небольшими поворотами одной части молекулы относительно другой вокруг связи $C_{(1)}'$ — $N_{(3)}$. Средние плоскости двух циклов пересекаются под прямым углом. Деформация пятичленного цикла аналогична наблюдавшейся для сахарозы и цитидина (Beevers C. A., Cochran W., Proc. Roy. Soc., 1947, **A190**, 257; Furberg S., Acta crystallogr., 1950, **3**, 825). Автор считает, что между $N_{(1)}$ и $O_{(\circ)}'$ двух молекул имеется водородная связь, что соответствует таутомерной форме CH=C(CH₃)·CO·NH·CO·N— шестичленного цикла. Результаты подтверждают ранее сделанное предположение (Brown D. M., Lythgoe B., J. Chem. Soc., 1950, 1990), что тимидин представляет собой 3-(2-дезокси)-рибофуранозид тимина. Структура дезоксирибофуранозидного остатка совпадает с найденной в дезоксинуклеиновой к-те (РЖХим, 1956, 67710). П. Зоркий

50541. Структура соединений типа ферроцианида. Часть II. Структура кристаллов β-тетраметилферроцианида. Хьюм, Пауэлл (Structure of compounds of ferrocyanide type. Part II. Crystal structure of β-tetramethyl ferrocyanide. Hulme R., Powell H. M.), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 719—727 (англ.)

Рентгенографически (метод колебания, λCu-K_α) исследована структура кристаллов β-$Fe(CNCH_3)_4(CN)_2$, для которой ранее было указано лишь положение атомов (Powell, Stanger, J. Chem. Soc., 1939, 1105). В-во синтезировалось по ранее опубликованной методике (Hartley, J. Chem. Soc., 1913, **103**, 1196). Параметры решетки: ромбич., a 8,45, b 13,24, c 11,62 A, ϱ(эксп.) 1,372, $Z = 4$, гр. $Pbca$, что хорошо согласуется с ранее полученными данными. Построены проекции $\varrho(xy0)$, $\varrho(x0z)$, $\varrho(0yz)$ и сечения $\varrho(110)$, $\varrho(021)$, $\varrho(011)$. Использовался атомной фактор с поправкой на аномальное расстояние. Константа температурного фактора $B = 1$. Факторы сходимости $R(h0l)$ 0,21, $R(hk0)$ 0,26, $R(0kl)$ 0,24, $R(hkl)$ 0,26. Установлено, что молекула обладает *транс*-октаэдрич. конфигурацией. Средние межатомные расстояния Fe — C 1,8 A, что подтверждает, по мнению авторов, предположенное ранее строение ферроцианид-иона (Pauling. The nature of the chemical bond. 1939, 234). C—N 1,3; N—CH₃ 1,4 A. Валентные углы: ∠ CFeC 85°, 91° и 92°; ∠ FeCN 180°; ∠ CN(CH₃) 167° и 166°. Часть I см. J. Chem. Soc., 1945, 799. П. Зоркий

50542. О кристаллической структуре хлорацетамида. Дежас (Note sur la structure cristalline de la chloroacétamide. Dejace J.), Acta crystallogr., 1957, **10**, № 3, 240 (франц.)

Автор считает, что значительное расхождение между структурами кристаллов хлорацетамида, предложенными ранее им (РЖХим, 1956, 67702) и Пенфолдом и Симпсоном (РЖХим, 1957, 33680), объясняется тем, что последние неправильно выбрали элементарную ячейку. Чтобы привести в соответствие результаты двух работ, необходим пересчет по ф-лам $A = a + {}^1/_2c$, $B = -b$, $C = -c$, где A, B и C — осевые векторы по Пенфолду и Симпсону, a, b и c — принятые автором. В структуре Пенфолда и Симпсона расстояние между атомами Cl, связанными центром симметрии и лежащими вблизи начала координат, равно 3,30 A, что слишком мало для ван-дер-ваальсовой связи. П. Зоркий

50543. О некоторых особенностях точечных электронограмм, связанных со вторичным рассеянием. Вайнштейн Б. К., Тр. Ин-та кристаллогр. АН СССР, 1956, вып. 12, 25—30

Отмечается, что если рассеяние происходит на одной и той же фазе, то вторичные дифракционные лучи попадают в рефлексы первичной картины и вторичное рассеяние проявляется запрещенными рефлексами, которые в отличие от рефлексов двумерной дифракции исчезают при повороте препарата, выводящем сферу отражения из соприкосновения с соответствующими узлами обратной решетки. Вторичное рассеяние в таком случае приводит в наблюдаемой дифракционной картине к ослаблению сильных и усилению слабых рефлексов. Для восстановления интенсивности первичного рассеяния $\dot{I}_K{}^I$ для какого-либо рефлекса по наблюдаемым интенсивностям рефлексов $\dot{I}_H$ можно воспользоваться приближенными соотношениями: $\dot{I}_K{}^I \approx \dot{I}_K - b\Sigma_H \dot{I}_H \dot{I}_{H-K}$ (H, K — векторы обратной решетки, и $b = \dot{I}_K{}^{\text{запр}}/\Sigma_H \dot{I}_H \dot{I}_{H-K}$), или $\dot{I}_K{}^I = \dot{I}_K - \dot{I}^{II}_{|K|}$, где $\dot{I}^{II}_{|K|}$ находится по спаданию интенсивностей запрещенных рефлексов. Б. Звягин

50544. Об установлении характера рассеяния электронов (динамического или кинематического) при электронографических структурных исследованиях. Вайнштейн Б. К., Лобачев А. Н., Кристаллография, 1956, **1**, № 4, 472—473

Для установления характера рассеяния электронов (кинематич. или динамич.), что необходимо для перехода в структурных исследованиях от интенсивностей I к структурным амплитудам Φ, предложено сопоставлять со спадом средней для данного в-ва кривой атомного фактора рассеяния электронов спады кривых

$$\overline{\{\dot{I}_{(hkl)}/d_{(hkl)}\}^{1/2}} \text{ и } \overline{\dot{I}_{(hkl)}:d(hkl)}$$

(где $d(hkl)$ — фактор, аналогичный фактору Лоренца в рентгенографии), которые соответственно пропорциональны спаду средних $\Phi_{(\text{кин})}$ и $\Phi_{(\text{дин})}$. При этом учитывается, что $|\overline{\Phi}|$ пропорционально $f_{\text{ср}}$. Таким путем для $CO(NH_2)_2$ установлен динамич. характер получаемых точечных электронограмм. Б. Звягин

50545. Возможный источник ошибок в интерпретации электронограмм. Арчард (A possible source of error in the interpretation of electron diffraction patterns. Archard G. D.), Brit. J. Appl. Phys., 1956, **7**, № 10, 367—369 (англ.)

Отмечается, что в поликристаллич. электронографич. препаратах возможны 2 типа частичной ориентации: какое-либо направление кристаллитов параллельно определенной плоскости или определенной прямой. Со-

ответственно обоим случаям функции распределения частиц $P(\vartheta)d\Omega$ по углам ϑ между указанным направлением с нормалью к плоскости или к прямой будут равны соответственно $A\exp(k\sin\vartheta)d\Omega$ и $A\exp(k\cos\vartheta)d\Omega$. Полагая, что распределение интенсивности по сечению дифракционного кольца выражается, как $I(\mu) = P(\vartheta)\exp[-(\mu-\mu_0)^2/2\sigma^2]$, где μ — угол дифракции, а ϑ зависит от μ и азимута λ, автор получает зависимость распределения интенсивности поперек кольца в зависимости от λ и типа частичной ориентации, причем предположена возможность получения ошибочных брегговских углов отражения. Б. Звягин

50546. Точность рядов Фурье потенциала в электронографии. Вайнштейн Б. К., Кристаллография, 1956, **1**, № 5, 495—501

На основе предложенного ранее автором метода выведены рабочие ф-лы для вычисления средней квадратичной ошибки определения потенциала с помощью рядов Фурье по электронографич. данным, ошибки в высотах пиков, возникающей вследствие обрыва, и средней квадратической ошибки в определении координат атомов. Резюме автора

50547. К электронной диффракции при различных длинах волн. Ямагути (Zur Elektronenbeugung mit verschiedenen Wellenlängen. Yamaguchi Shigeto), Z. Phys., 1956, **146**, № 4, 447—450 (нем.)

Сопоставлены картины диффракции электронов при длинах волн ~0,05 и 0,025 kX для дыма ZnO и каолинита. Найдено, что при более жестких электронных лучах поглощение, многократное рассеяние и преломление электронов исчезают. Утверждается, что в этом случае распределение интенсивностей такое же, как и в рентгенограммах. Б. Звягин

50548. К анализу эффектов, наблюдаемых при нагревании золота на воздухе. I. II. Муди (A contribution to the analysis of the effects observed on heating gold in air. I. II. Moodie A. F.), Acta crystallogr., 1956, **9**, № 12, 995—998, 999—1001 (англ.)

I. Листочки Au, содержащие ~0,3% Cu, утоньшенные травлением и укрепленные на сетках или на поверхности кристалла NaCl, нагревались на воздухе от 200 до 600° от 1 до 50 час. Получены электронограммы как по обычной схеме, так и методом микропучка. Обнаружены кристаллич. иглы CuO, выросшие при прогреве на границах зерен Au нормально к пленке (вблизи винтовых дислокаций). Этот результат частично согласуется с выводами Трийа и др. (Trillat J. J. и др., J. phys. et radium, 1937, 8, 353).

II. При перпендикулярной и наклонной съемке пленок Au, прогретых на воздухе, получены точечные электронограммы, отвечающие гексагон. решетке: *a* 5,32, *c* 11,0 A. Построены проекции Паттерсона и Фурье на плоскость базиса. Исследована модель, в которой определенные атомы Au смещены из частных положений. Для 24 отражений $hk0$ фактор $R \approx 0{,}26$. Структура описывается как последовательность слоев $AB_1 \rightarrow CB_2$, где небольшие смещения атомов имеются в слоях B_1 и B_2. Делается предположение о внедрении посторонних атомов (газа) под атомом Au (O, ²/₃) и над атомом (²/₃, O), что и вызывает их смещение и приводит к составу Au_6X. Предполагается тетраэдрич. конфигурация внедренных атомов (O или N), что совместимо с соответствующими ковалентными радиусами. З. П.

50549. Электронографическое исследование процесса азотирования никеля. Трийа, Третьян, Леконт (Étude, par diffraction électronique, de la nitruration du nickel. Trillat Jean-Jacques, Tertian Léa, Lecomte Christiane), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 596—598 (франц.)

Электронографически (съемка на прохождение) изучались образцы Ni, обрабатывавшиеся NH_3 при различных т-рах. От 200 до 500° всегда появлялась ранее описанная (РЖХим, 1957, 11279, 29681) гексагон. фаза (ГФ), по-видимому, отвечающая составу Ni_3N, кроме того наблюдалось несколько линий неизвестного происхождения. От 175 до 200° ГФ обнаруживалась совместно с куб. фазой (КФ) с гранецентр. решеткой, имеющей *a* 3,72 A, что много выше *a* для обычного Ni, причем d_{111} КФ = d_{002} ГФ. При 150° найдена лишь КФ с *a* 3,62. Обработка образцов с помощью N_2 описанных эффектов не дает. При постепенном нагревании в вакууме ($3 \cdot 10^{-4}$ *мм*) Ni с увеличенной решеткой переходит в ГФ, которая затем разлагается с выделением N_2. По мнению автора, увеличение *a* связано с растворением N_2, получающегося из NH_3, возможно также образование NiN со структурой типа NaCl; после достижения насыщения атомы Ni перегруппировываются, образуя гексагон. упаковку. П. Зоркий

50550. К вопросу об электронографическом изучении текстуры слоев, получаемых испарением в вакууме. Румш М. А., Баклагина Ю. Г., Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 7, 1497—1500

Электронографическим и рентгеновским методами изучена текстура слоев PbS, напыленных в вакууме при различных значениях угла между мол. пучком и поверхностью подкладки. Показано, что направление оси текстуры, определенное электронографич. методом, всегда смещено в направлении к нормали к слою по сравнению с направлением оси текстуры, определенной рентгеновским методом и совпадающей с направлением мол. пучка. Авторы объясняют это систематич. ошибкой, обусловленной спецификой образования диффракционных картин в методе скользящего пучка. Полученный результат, по мнению авторов, подтверждает дендритный механизм возникновения структуры (РЖХим, 1956, 64388). В. Гаврилюк

50551. Нейтронографическое определение положения протона в $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Питерсон, Леви (Proton positions in $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ by neutron diffraction. Peterson S. W., Levy Henri A.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 220—221 (англ.)

Проведено нейтронографич. исследование структуры $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (I) при комнатной т-ре с целью определения положения атомов H. Подтверждена правильность структуры, определенной ранее (Harker D., Z. Kristallogr., 1936, **93**, 136). Положение атомов уточнено по проекциям Фурье и методом наименьших квадратов. Ф. гр. *Pbmn*; положение атомов: Cu 0, 0, 0; O 0, 0,2390, 0; Cl 0,2402, 0, 0,3804; H 0,0822, 0,3065, 0,1295. Межатомные расстояния: O — H 0,948, H — H 1,553, H — Cl 2,258, Cu — Cl 2,275, Cu — O 1,925 A; валентные углы: H — O — H 108°2′, Cu — O — H 125°59′, O — H — Cl 164°23′. Структура I содержит дискретные молекулы H_2O с расстояниями и валентными углами, близкими к таковым в газовой фазе. Атомы H расположены почти точно на линии O — Cl. Молекула I плоская. Отмечается значительная асимметрия тепловых колебаний атомов H. Полученные данные сравниваются с результатами исследования I с помощью ИК-спектроскопии и магнитного резонанса. Р. Озеров

50552. Нейтронографическое изучение феррита марганца. Хастингс, Корлисс (Neutron diffraction study of manganese ferrite. Hastings Julius M., Corliss Lester M.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 328—331 (англ.)

Нейтронографически (λ 1,064 A) исследованы образцы $MnFe_2O_4$ (I) при 300 и 4,2° K. Ядерная часть рассеяния (ЯР) выделена из общей картины с помощью отражений под большими углами, для которых доля, вносимая магнитным рассеянием, мала. Из ЯР определены: параметр, характеризующий положение атомов O, $u = 0{,}3846 \pm 0{,}0003$, и доля занятых атомами Mn тетраэдрич. пустот, равная $0{,}81 \pm 0{,}03$, что указывает

на то, что структура I очень близка к структуре нормальной шпинели. Доля когерентного магнитного рассеяния получена вычитанием из общей интенсивности части ЯР. Момент насыщения, вычисленный из этих данных, составил 3,23 $\pm$0,3 μ_B и 4,60$\pm$0,2μ_B при 300 и 4,2° К соответственно. Эти величины хорошо согласуются с результатами магнитных измерений (3,27 и 4,60 μ_B). Моменты для атомов, находящихся в тетраэдрич. и октаэдрич. пустотах, составили соответственно 3,78 и 4,33 μ_B при 300° и 4,60 μ_B (для обоих сортов атомов) при 4,2° К. Д. Хейкер

50553. **Ионные и ковалентные формы тригалогенидов галлия. Гринвуд, Уорралл** (Ionic and covalent forms of the gallium trihalides. Greenwood N. N., Worrall I. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, № 6, 357—364 (англ.)

Электропроводность σ кристаллич. $GaBr_3$ быстро возрастает с повышением т-ры до максим. значения $\sim 16,5 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 115°. При т-ре на $\sim$3° ниже т-ры плавления (122,3°) σ очень резко падает до $\sim 0,8 \cdot 10^{6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$ при 121°. σ продолжает уменьшаться в процессе плавления, достигая минимума ($\sim 0,72 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$) при т-ре на $\sim$1,5° выше т-ры плавления. Сильное падение σ в области плавления приписано превращению ионного кристалла в жидкость, состоящую главным образом из димерных молекул Ga_2Br_6. Подобное явление наблюдается также для $GaCl_3$ (т. пл. 77,75°) — при плавлении σ уменьшается от $15 \cdot 10^{-6}$ до $1,7 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. GaJ_3 имеет более высокую σ и этого эффекта не обнаруживает: вблизи точки плавления (211,5°) σ твердой фазы равна $56 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$, а жидкой $118 \cdot 10^{-6}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$. Сравнение GaJ_3 с типичным ионным соединением NaCl показывает, что плавление GaJ_3 сопровождается сильным уменьшением степени диссоциации на ионы, т. е. увеличением ковалентной составляющей связи. А. Х.

50554. **Влияние чистоты и структуры железа на растворимость кислорода. Сифферлен** (Influence de la pureté et de la structure du métal sur la solubilité de l'oxygène dans de fer. Sifferlen Raymond), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 26, 2526—2539 (франц.)

Кол-во O_2 в чистом Fe после отжига в атмосфере сухого H_2 колеблется от 0,002 до 0,004%. Образцы, изготовленные из этого Fe, подвергались деформации на 50%, затем отжигу при 880 и 1200° в атмосфере сухого H_2. После окисления образцов в смеси O_2 с парами воды при 850° до получения толстой пленки FeO и выдержки для достижения равновесия при той же т-ре в вакууме в течение 48 час. определялось кол-во растворенного O_2. Оказалось, что по мере увеличения совершенства структуры в связи с высокими т-рами и большими выдержками при отжиге после деформации кол-во растворенного O_2 понижается от 0,025% после отжига 18 час. при 880° до 0,005% после отжига 7 час. при 1200° + 74 час. при 880°. Автор считает, что в равновесном состоянии Fe совсем не растворяет O_2, а данные других авторов объясняются загрязнением Fe другими в-вами, которые, находясь в Fe в виде окислов, вносят ошибку при определении растворенного O_2. А. К.

50555. **О существовании различных механизмов дипольного дебаевского поглощения в ZnO. Бланшар** (Sur l'existence, pour l'oxyde de zinc, de plusieurs mécanismes distincts d'absorption dipolaire Debye. Blanchard Marie-Louise), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 6, 767—770 (франц.)

Исследовано дипольное поглощение (ДП) различных образцов ZnO (I) в интервале 20—350° К на частотах 1—1000 *кгц*. 1. Чистая I, прогретая при 100—900° С. Одна полоса ДП (ПДП) при 300—350° К, которой соответствует энергия активации $U = 1$ *эв*. ПДП приписана поверхностным анионным и катионным вакансиям. 2. Чистая I, прокаленная при т-ре > 1000° С. Кроме ПДП с $U = 1$ *эв*, наблюдается ПДП с $U = 0,25 \pm 0,05$ *эв*, приписанная кислородным вакансиям. 3. Чистая I, увлажненная и высушенная при 150° С. ПДП с $U = 1$ *эв* и очень слабая ПДП в области 150° К с $U \approx 0,58$ *эв*, приписанная адсорбированной H_2O. 4. Чистая влажная I, прогретая при 750—900°. Интенсивная ПДП при т-ре < 100° К с $U \approx 0,04$ *эв*, приписанная группе OH^-. 5. Чистая влажная I, прогретая при > 1000° С. Дублетная ПДП при т-ре < 100° К с $U \approx 0,04$ *эв* и ПДП с $U = 0,25$ *эв* (O^{2-}-вакансии). 6. I с примесью Cu. U изменяется от 0,18 до 0,50 *эв* при увеличении конц-ии Cu от 10^{-5} до 10^{-3}. А. Хейнман

50556. **Наблюдение дислокаций в галогенидах серебра. II. Деформированные кристаллы. Кандзаки** (Observation of dislocations in silver halides. Part II. Strained crystals. Kanzaki Hiroshi), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 2, 126—129 (англ.)

Методом, описанным ранее (часть I, см. РЖХим, 1957, 14558), исследовано распределение дислокаций в деформированных кристаллах AgCl и AgBr по картинам расположения ямок травления и фотолитич. частиц Ag. Кристаллы AgBr с поверхностью (100) выращивали из расплава, отжигали при 400—410° и деформировали путем пластич. изгибания при 20°. Образцы облучались в области длинноволнового края поглощения. Образцы AgCl деформировали при 20° путем вдавливания в поверхность шарика (диам. 0,3 *мм*) из пирексового стекла. В случае отожженных кристаллов частицы фотолитич. Ag беспорядочно располагаются на поверхности с плотностью $\sim 10^6$ *см*$^{-2}$. В деформированных образцах частицы Ag образуются на глубине 10 μ под поверхностью кристалла, где они располагаются вдоль субграниц, возникающих как результат полигонизации, сопровождающей деформацию. Эти границы образованы рядами краевых дислокаций. Отмечается однозначное соответствие между частицами Ag и ямками травления вдоль границ полигонов на кристаллах AgCl с поверхностью (110). Усиленное образование ямок травления после деформации указывает на концентрирование примесей вдоль дислокаций. Это возможно из-за большой подвижности дефектов в AgBr и AgCl. А. Хейнман

50557. **Некоторые свойства вакансий и внедренных атомов в Cu_3Au. Дагдейл** (Some properties of vacancies and interstitial in Cu_3Au. Dugdale R. A.), Philos Mag., 1956, **1**, № 6, 537—559 (англ.)

Исследовано электросопротивление ϱ образцов Cu_3Au, подвергнутых различным типам термообработки, пластич. деформации и γ-облучения. Термообработкой достигалось частично упорядоченное состояние. Роль вакансий в процессе упорядочения выяснялась в опытах следующего типа. Образец в частично упорядоченном состоянии закаливался от 380 до 0°, затем выдерживался по 1 часу последовательно при 100, 130, 160, ... 340°, и измерялось ϱ. При 0° и 100° $\varrho_0 = \varrho_{100} = 7,4$ *μомсм*, затем наблюдается отчетливый спад до $\varrho_{160} = \varrho_{190} = 7,2$, после чего начинается второй более резкий спад до $\varrho_{280} = 5$, за которым следует подъем до $\varrho_{340} = 5,8$. Спад около 130° объясняется увеличением степени дальнего порядка η, которое осуществляется при участии неравновесных вакансий, замороженных при закалке от 380°. Около 160° эти вакансии становятся настолько подвижными, что число их убывает до равновесного и упорядочение замедляется. Выше 200° упорядочение вновь ускоряется благодаря увеличению равновесного числа вакансий. В других опытах определена энергия активации образования вакансий (1,0 *эв*) и их миграции (0,9 *эв*). Изменения ϱ при установлении равновесной η указывают на 2 времени релаксации, связан-

ных, по-видимому, с различными элементарными процессами взаимодействия вакансий с атомами в «чужих» узлах. Внедренные атомы более подвижны, чем вакансии. А. Орлов

50558. **Переход от порядка к беспорядку в кристаллических неорганических соединениях.** **Хунд** (Übergang von Ordnung nach Unordnung in kristallinen anorganischen Verbindungen. Hund F.), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 9, 342—345 (нем.)

Обзор. Рассмотрена связь между цветом и собственными и примесными дефектами кристаллич. решетки. Библ. 15 назв. И. Рогинский

50559. **Макроскопическое и рентгенографическое измерение плотности сплавов Ag-Zn в связи с диффузионными свойствами.** **Хёйман, Викке** (Über makroskopische und röntgenographische Dichtemessungen an Silber-Zinc-Legierungen im Hinblick auf das Diffusionsverhalten. Heumann Th., Wicke Werner), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1154—1159 (нем.)

Исследования диффузии в β-фазе системы Ag — Zn указывают на значительный беспорядок в решетке этой куб. объемноцентр. фазы. Измерения в интервале 20—700° показывают, что рентгенографически определенная плотность β-фазы меньше макроскопич. плотности. На этом основании сделан вывод, что в β-фазе междуузлия заполнены. Число междуузельных атомов возрастает от ~0,3% при 44 ат.% Zn до ~1% при 52 ат.% Zn. Этот рост сопровождается таким же относительным увеличением коэф. диффузии. Знание плотности позволяет устранить некоторые противоречия, возникшие при оценке опытов по диффузии. В области α-фазы (~34 ат.% Zn) и γ-фазы (~60 ат.% Zn), а также в чистом Zn наблюдается некоторое, хотя и меньшее, заполнение междуузлий. Для чистого Ag и сплавов в области ε-фазы рентгенографич. плотность несколько больше макроскопической. А. Хейнман

50560. **Диффузия и растворимость железа в германии.** **Бугай А. А., Косенко В. Е., Миселюк Е. Г.**, Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 1, 210—211

Методом радиоактивных индикаторов с использованием радиоизотопа Fe^{59} найдено, что растворимость Fe в монокристаллах Ge в интервале 750—850° возрастает от $5 \cdot 10^{14}$ до $1,5 \cdot 10^{15}$ атомов в 1 *см*³ и снова падает в интервале 850—940°. Методом Зейца и Лерда (Seitz W., Laird J. G., Zs. f. Metallkunde, 1932, **24**, 193) найдено, что в ур-нии $D = D_0 \exp(-E/RT)$ постоянные D_0 и E соответственно равны 0,13 *см²/сек* и 25 000 *кал/моль*. Авторы полагают, что диффузия идет по междуузлиям. Сделан вывод, что Fe ведет себя подобно Cu, Ni, Li и отчасти Au, резко отличаясь от всех других изученных примесей. И. Рогинский

50561. **Диффузия ионов и электронов.** **Эль** (Diffusion von Ionen und Elektronen. Oel H. J.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 3-4, 165—183 (нем.)

Указано, что ур-ния переноса электрически заряженных частиц (ионов, электронов, дырок) Нернста — Планка и Пуассона имеют общее значение для описания процессов переноса в полупроводниках, твердых и жидких ионных проводниках, ионообменниках, а также процессов образования слоев побежалости (окисления) и др. Даны приближенные методы решения соответствующих дифференциальных ур-ний. А. Хейнман

50562. **О диффузии индия, сурьмы и теллура в антимониде индия.** **Болтакс Б. И., Куликов Г. С.**, Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 1, 82—84

Методом снятия слоев измерены коэфф. диффузии D In^{114}, Sb^{124} и Te^{127} в монолитных крупнокристаллич. слитках InSb в интервале 300—500°. Получено: $D_{In} = 1,8 \cdot 10^{-9} \exp(-0,28/kT)$; $D_{Sb} = 1,4 \cdot 10^{-6} \exp \times$ $\times (-0,75/kT)$; $D_{Te} = 1,7 \cdot 10^{-7} \exp(-0,57/kT)$. При данной т-ре $D_{In} > D_{Te} > D_{Sb}$. Вблизи т-ры плавления InSb (523°) $D_{In} = D_{Te} = D_{Sb}$. Различие между энергиями активации диффузии Te и Sb приписано различию ковалентных радиусов этих элементов (1,32 и 1,36 A соответственно), поскольку, по мнению авторов, Te и Sb перемещаются по вакантным Sb узлам, конц-ия которых в InSb с дырочной проводимостью должна быть значительной. Низкую энергию активации In при его большом ковалентном радиусе (1,44 A) авторы объясняют перемещением In по междуузлиям в виде нейтр. атомов или положительных ионов. А. Хейнман

50563. **Опыты по переносу вещества в твердой Cu.** **Вефер** (Überführungsversuche an festem Kupfer. Wever H.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9—10, 1170—1175 (нем.)

При прохождении постоянного тока через интерметаллич. фазы Cu_3Al и Cu_9Al_4 происходит не только распад на составляющие компоненты, но одновременно и перенос обоих компонентов к аноду (в случае β-фаз с электронной проводимостью) или к катоду (в случае γ-фаз с дырочной проводимостью). Это указывает на связь между направлением переноса в-ва и механизмом проводимости. Такой вывод подтверждается результатами опытов на Cu: до т-ры 950° Cu перемещается к аноду, а при т-рах > 950° — к катоду. Этот необычный результат объясняется тем, что при повышенных т-рах подвижны дефекты решетки (вакантные узлы в случае Cu), на которые во внешнем электрич. поле действуют две силы: а) сила поля, обусловленная тем, что все образующие решетку частицы ионизованы; б) сила, обусловленная рассеянием электронов электронного газа на дефектах решетки. Произведена колич. оценка эффекта переноса. А. Хейнман

50564. **Растворимость и диффузия Au, Fe и Cu в Si.** **Стратерс** (Solubility and diffusivity of gold, iron, and copper in silicon. Struthers J. D.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 12, 1560 (англ.)

Растворимость S и коэф. диффузии в интервале 600—1300° определены с помощью радиоизотопов Au^{198}, Fe^{59} и Cu^{64}. Зависимость $\lg S = f(1/T)$ выражается прямыми с наибольшим наклоном у Fe и наименьшим у Au. При всех т-рах S возрастает в ряду Fe < Au < Cu. Методом послойного измерения активности получено $D_{Au} = 0,0011 \exp(-25\,800/RT)$, $D_{Fe} = 0,0062 \exp(-20\,000/RT)$. Для Cu при 900° $D = 5 \cdot 10^{-5}$ *см² сек⁻¹*. А. Хейнман

50565. **Диффузия в упорядоченном и разупорядоченном сплаве Cu-Zn.** **Кьюпер, Лазарус, Маннинг, Томидзука** (Diffusion in ordered and disordered copper-zinc. Kuper A. B., Lazarus D., Manning J. R., Tomizuka C. T.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 6, 1536—1541 (англ.)

Методом послойного определения активности измерены коэф. диффузии D Cu^{64}, Zn^{65} и Sb^{124} в монокристаллах β-латуни (47—48 ат.% Zn) в интервале 265—817°. Значения D сильно зависят от степени дальнего порядка в области ниже крит. т-ры (468°) и слабо зависят от степени ближнего порядка выше крит. т-ры. Температурная зависимость D описывается ур-нием $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ в полностью разупорядоченном сплаве; $D_{Cu} = 0,011 \exp(-22\,000/RT)$; $D_{Zn} =$ $= 0,0035 \exp(-18\,800/RT)$; $D_{Sb} = 0,08 \exp(-23\,500/$ $RT)$ *см² сек⁻¹*. Ниже крит. т-ры, т. е. в области упорядочения, зависимость D от т-ры описывается суммой ур-ний $D = D_0 \exp(-Q/RT)$ с различными значениями D_0 и Q, каждое из которых действительно в узкой области т-р. Такая зависимость D от T количественно объясняется на основе предположения о простой зависимости энергии перемещения дефекта от наименьшего модуля сдвига E_{110}. В разупорядоченной фазе

$D_{Sb}>D_{Zn}>D_{Cu}$, в упорядоченной фазе $D_{Sb}=D_{Zn}=D_{Cu}$. Показано, что такие результаты несовместимы с механизмами диффузии обменом, перемещением по междуузлиям и перемещением вакансий (с перескоками одиночных вакансий между ближайшими соседними положениями). Результаты совместимы с механизмом диффузии путем связанного движения междуузельного атома и одного из соседних узловых атомов, приводящего к обмену местами между этими атомами и перемещению всей пары на одну постоянную решетки.
А. Хейнман

50566. **Влияние температуры на механические свойства лантана и церия.** Савицкий Е. М., Терехова В. Ф., Химия редких элементов, 1955, вып. 2, 148—155

Получены колич. данные о механич. свойствах (твердость, прочность, пластичность) La в интервале 20—800° и Ce в интервале 20—600°. Существуют две модификации La и Ce: α (низкотемпературная) — гексаг. плотноупакованная, и β (высокотемпературная) — куб. гранецентрированная. Разрывы сплошности в температурном ходе логарифмич. кривых механич. свойств La в интервале 500—600° и резкое изменение угла наклона логарифмич. кривых механич. свойств Ce в интервале 350—400° обусловлены полиморфными превращениями, которые из-за наличия примесей совершаются в некотором интервале т-р. Превращение сопровождается резким увеличением пластичности. Максим. пластичности La достигает при 700° (β-La), Ce — при 450° (β-Ce).
М. Горбик

50567. **Уравнения преобразования упругих и пьезоэлектрических констант кристаллов.** Хермон (Equations for transforming elastic and piezoelectric constant of crystals. Hearmon R. F. S.), Acta crystallogr., 1957, 10, № 2, 121—124 (англ.)

На основе методов тензорного исчисления автор предлагает таблицы ур-ний для преобразования упругих и пьезоэлектрич. констант кристалла из одной ортогональной системы координат в другую. П. Зоркий

50568. **Спектр поглощения кристаллов KCl, содержащих центры металлического таллия.** Роледер (The absorption spectrum of KCl crystals containing metallic thallium centres. Rohleder J.), Bull. Acad. polon. sci., 1955, Cl. 3, 3, № 4, 229—232 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 38842.

50569. **Фотохимические процессы в ионных решетках.** Стасев. **Дискуссия по реферату Стасева.—** (Photochemische Prozesse in Ionengittern. Stasiw O. Diskussion zum Referat Stasiw.—), Halbleiterprobleme. 1954, 2, Braunschweig, 1955, 184—211 (нем.; рез. англ.); 212—213 (нем.)

Обзор по механизму фотолиза в галогенидах щел. металлов и серебра. Рассмотрена кинетика электронных и ионных процессов в чистых и примесных кристаллах KCl и AgBr. Библ. 24 назв. Дискуссия.
А. Хейнман

50570. **Новая попытка интерпретации явлений, связанных с образованием центров окраски.** Сен-Жам (Nouvel essai d'interprétation des phénomènes liés aux centres colorés. Saint-James D.), J. phys. et radium, 1956, 17, № 10, 907—908 (франц.)

Рассмотрены модели дырочных центров Зейца (РЖХим, 1955, 23167) и Варли (РЖХим, 1955, 20677). На основании данных о спиновом резонансе V_1-центров (РЖХим, 1957, 40439) автор считает более правильной модель V_1-центра Зейца. Исходя из факта образования нейтр. свободных атомов при облучении щелочногалоидных кристаллов, а также из того, что модели Варли требуют меньше дополнительных гипотез, чем модели Зейца, автор сохраняет для *Н*-, V_2- и V_3-центров модели Варли, а для V_4-центров предлагает новую модель, согласно которой он является междуузельным атомом галоида (Г). Предложен механизм образования центров окраски. При низкой т-ре рентгеновские лучи в результате многократной ионизации создают ионы $Г^{n+}$, которые покидают узлы, оставляя *F*-центры. Ионы $Г^{n+}$ перемещаются по решетке, выбивая катионы в междуузлия. Ионы $Г^{n+}$ захватывают фотоэлектроны, образуя V_4-центры и *Н*-центры (междуузельный ион $Г^+$). При повышении т-ры дырка от *Н*-центра переходит на катионную вакансию, образуя V_1-центр и оставляя V_4-центр. Кроме того, происходят другие процессы взаимодействия центров, приводящие к ослаблению одних и усилению других центров. При дальнейшем повышении т-ры начинается диффузия междуузельных атомов Г, которые либо рекомбинируют с *F*-центрами, либо входят в вакантные узлы, образуя V_2- или V_3-центры (в зависимости от того, локализована или не локализована дырка на этих узлах). По мнению автора, оптич. поглощение междуузельных катионов лежит в области собственного поглощения решетки.
А. Хейнман

50571. **Спектры поглощения цинка и кадмия, внедренных в йодистое серебро и йодистую медь.** Гольцев В. Д., Коханенко П. Н., Тр. Сибирск. физ.-техн. ин-та при Томском ун-те, 1956, вып. 35, 117—121

Исследованы спектры поглощения сублимированных пленок AgJ и CuJ, содержащих примесные Zn или Cd (РЖХим, 1957, 33719) и стехиометрич. избыток собственного металла. Zn и AgJ дает дублетную полосу с максимумами при 3510 и 3480 A при +20° или 3435 и 3390 A при —180°. В спектрах толстых участков пленки дублет почти сливается и смещается. Это явление наблюдалось для всех образцов. При больших экспозициях выявляется еще сильная полоса при 2920 A при +20°. При —180° она смещается к 2820 A и сильно расширяется, что, по-видимому, объясняется расхождением неразрешенных дублетов. Cd и AgJ: сильный слившийся дублет с максимумами при 3845 и 3815 A при +20°. При —180° дублет смещается на 100 A в сторону коротких волн. Zn в CuJ: сильный дублет с максимумами при 3600 и 3580 A при +20°. При —180° дублет смещается в сторону коротких волн на 110 A. Cd в CuJ легко замещает ионы Cu^+ в узлах решетки и при больших конц-иях дает полосы при 3580 и 3475 A, обусловленные ионами Cd^{2+} в решетке CdJ_2. При малых конц-иях Cd он дает сильный слившийся дублет при 3900 A при +20° или 3825 A при —180°. Во всех случаях при внедрении Zn или Cd исчезают полосы поглощения избыточных Ag и Cu.
А. Хейнман

50572. **Спиновый резонанс *V*-центров.** Коэн (Spin resonance in *V*-centers. Cohen M. H.), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1432—1433 (англ.)

Анализируются результаты исследования спинового резонанса в рентгенизованных кристаллах KCl, NaCl, KBr, LiF (РЖХим, 1957, 40439). Функция состояния дырки (Д) в V_1-центре (РЖХим, 1955, 23167) показывает, что Д локализована по крайней мере на 4 атомах Cl. Однако детали наблюдаемого резонанса имеют цилиндрич. симметрию вдоль оси (110), что нельзя объяснить, если считать Д локализованной на 4 атомах. Кроме того, из расположения уровней энергии Д видно, что V_1-центр должен иметь очень короткое время релаксации и поэтому резонанс возможно наблюдать лишь при т-ре жидкого He. Автор приписывает резонанс V_3-центру. Этот центр состоит из Д, полностью локализованной на 2 соседних катионных вакансиях. Используя теорию групп, для V_3-центра получены функции состояния Д и правила отбора оптич. переходов. С помощью модели V_3-центра автор объясняет наблюдаемое оптич. поглощение, обесцвечивание кристалла при нагревании, смещение *g*-фактора магнитного резонанса.
К. Валиев

50573. Измерение шумов и сигнала при модулированном освещении монокристаллов CdS. Влит, Блок, Рис, Стекете (Measurements of noise and response to modulated light of cadmiumsulphide single crystals. Vliet K. M. van, Blok J., Ris C., Steketee J.), Physica, 1956, **22**, № 8, 723—740 (англ.)

В полосе частот 1—10^6 *гц* исследован спектр шумов, возникающих при освещении монокристаллов CdS и CdS-Ag. Измерения проводились при +20 и —196° при облучении $\lambda < 5100$ A. $\lambda > 5100$ A и неразложенным светом W-лампы. Найдено, что значительная доля шумов связана с процессом возбуждения фотоносителей, а остальная часть — с процессами рекомбинации и захвата. М. Шейнкман

50574. Поглощение и люминесценция центров окраски в KCl и NaCl. Дорн, Хавен (Absorption and luminescence of colour centres in KCl and NaCl. Doorn C. Z. van, Haven Y.), Philips Res. Repts, 1956, **11**, № 6, 479—488 (англ.; рез. нем., франц.)

Монокристаллы KCl, окрашенные аддитивно и закаленные от 600—700° C в жидкий N_2, обнаруживают при 77° K *F*-полосу поглощения (5340 A), а при возбуждении светом из области *F*-полосы при 77° K излучают в полосе при 10010 A. Поляризованное возбуждение дает неполяризованную люминесценцию, что согласуется с моделью *F*-центра по Де-Буру, поскольку ориентация возбужденного состояния исчезает из-за взаимодействия с решеткой. После 10—25 мин. выдерживания закаленного кристалла при 20° C и одновременной кратковременной диффузной засветки *F*-полоса исчезает и появляется *M*-полоса (8080 A при 77° K). Возбуждение такого кристалла в области *F*- или *M*-полосы (при 77° K) дает полосу излучения при 10610 A, обусловленную *M*-центрами. Тесная связь между *F*- и *M*-полосами подтверждается их дихроичными свойствами (РЖХим, 1957, 202). В зависимости от направления поляризации света *M*-центр дает либо M_1-полосу поглощения при 8080 A, либо M_2-полосу при ~ 5390 A (т. е. в области *F*-полосы). Авторы отождествляют *M*-центр с F_2-центром, образующимся при коагуляции двух *F*-центров. После длительного выдерживания кристалла при 20° C, кроме *M*-полосы, появляются R_1- (6500 A) и R_2-полосы (7240 A), которые обусловлены одним и тем же *R*-центром, поскольку отношение интенсивностей R_1- и R_2-полос постоянно для различных образцов и возбуждение светом в каждой из этих полос дает одну и ту же полосу излучения при 12430 A. Эта полоса возбуждается светом из *F*-полосы, что, по-видимому, указывает на дихроизм *R*-центра. Поляризационные характеристики люминесценции *R*-центра несовместимы с моделью Зейца (F_2- или F_2^+-центр). Для NaCl получены качественно такие же результаты. А. Хейнман

50575. О сенсибилизированном фосфóре. Масуда (増感けい光體について. 増田磯雄), 照明學會雜誌 Сёмэй гаккай дзасси, J. Illum. Engng Inst., 1955, **39**, № 6, 11—14 (японск.)

Обзор. Библ. 17 назв. А. Хейнман

50576. Контактная электролюминесценция. Леман (Contact electroluminescence. Lehmann Willi), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 1, 45—50 (англ.)

Обнаружено, что порошковые кристаллофосфоры различного типа, в обычных условиях не электролюминесцирующие, приобретают эти свойства после простого перемешивания их с порошками подходящих металлов или некоторых неметаллов, обладающих хорошей электропроводностью (Cu_2S, Ag_2S, прокаленная ZnO). Хим. и физ. свойства этих проводников не существенны для контактной электролюминесценции (ЭЛ). Некоторые металлы становятся эффективными для контактной ЭЛ, если частицы порошка имеют заостренные края. Цвет люминесценции при фотовозбуждении и ЭЛ не всегда одинаков. Люминесцируют частицы фосфора, которые находятся в тесном контакте с металлич. порошком. Зависимость суммарной интенсивности свечения всех частиц от приложенного напряжения и частоты та же, что и для обычной ЭЛ. Сделан вывод, что обычная ЭЛ (эффект Дестрио) также связана с присутствием в-в с относительно высокой проводимостью в тесном контакте с непроводящими кристаллами фосфора. Таким контактным в-вом в ZnS-фосфоре может служить ZnO или Cu_2S, а в особых случаях и другие в-ва, выделяющиеся вследствие их ограниченной растворимости. Примеси имеют тенденцию выделяться по дислокациям и внутренним полостям и могут быть весьма тонкими (порядка 10^{-5}—10^{-7} *см*). Электрич. поле вблизи острых краев у частиц контактного в-ва значительно больше, чем среднее его значение по сечению кристалла фосфора, что необходимо для возбуждения ЭЛ. Л. Ш.

50577. Влияние различных элементов на люминесценцию урана во фтористом натрии. Старик И. Е., Старик Ф. Е., Атрашенок Л. Я., Костырев Г. Б., Косяков В. Н., Крылов А. Я., Тр. Радиев. ин-та, АН СССР, 1956, **7**, 114—125

Исследование влияния различных ионов на люминесценцию (Л) нитрата U производилось на перлах из NaF весом 5 *мг*, содержащих $2 \cdot 10^{-9}$—$8 \cdot 10^{-9}$ *г* U. Изученные элементы ориентировочно разделены на 5 групп: 1) Na, K, Pb, Zn, Ti, S, Mo, W, Ce, Br, J не оказывают заметного влияния на Л даже в относительно больших кол-вах; 2) Be, Ce, La, Th, P, Ni, Fe, Mn, Cu, Sr, Cd, Mg, B, Se, Cs, Zn, Ba, Li, Si тушат Л при конц-иях порядка нескольких процентов к весу перла; 3) Ag, Hg, Pb, Bi, Cr и Co тушат Л при конц-иях в несколько десятых процента; 4) Ca, Al, Tl, Sn усиливают Л или изменяют цвет свечения; 5) Ce, V, Nb, Ta и Sb обладают собственным свечением в NaF. Некоторые элементы в зависимости от конц-ии усиливают или тушат Л. Предложено люминесцентное определение U в водах. А. Хейнман

50578. Люминесценция NaCl, активированного Ca и Sr и возбужденного мягкими рентгеновскими лучами. Долейший (Luminiscence chloridu sodného aktivovaného vápníkem a stronciem a vybuzeného měkkým roentgenovým zářením. Dolejší Jarmila), Čes-kosl. časop. fys., 1956, **6**, № 6, 707—709 (чешск.) Чехосл. физ. ж., 1956, **6**, № 6, 629—631 (нем.)

Исследованы спектры и температурная зависимость интенсивности термолюминесценции (ТЛ) рентгенизованных кристаллов NaCl (I), NaCl-Ca (II) и NaCl-Sr (III). Содержание $CaCl_2$ и $SrCl_2$ 1% в расплаве. Положение полос в спектре ТЛ: **I** 4660 A, **II** 3380, 4350 и 5600 A, **III** 3760 и 4960 A. Положение пиков на кривой термовысвечивания: **I** слабый при ~ 370° K, главный при 520° K; **II** главный при 450° K, слабый при 470° K; **III** интенсивный при 480° K. После повторной рентгенизации положение пиков на кривой термовысвечивания для **I** не изменяется, а интенсивность их падает; у **II** пик при 450° K исчезает, пик при 470° K не изменяется и появляется новый пик при 430° K; у **III** пик смещается к 470° K. Результаты указывают на изменение природы центров окраски в результате повторной рентгенизации. В. Свиридов

50579. Использование спектров катодолюминесценции самария для изучения структуры Al_2O_3. IV. Al_2O_3, полученная термическим разложением водных кристаллов солей алюминия. V. Al_2O_3, полученная термической обработкой гидраргиллита. Ивасе, Насияма (Cathodo-luminescence of samarium as applied to the structural studies of alumina. IV. On alumina yielded by thermal decomposition of hydrated crystals of aluminium salts. V. On alumina derived

from hydrargillite by thermal treatments. Iwase Eiichi, Nishiyama Seijiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, 29, № 1, 152—157, 157—163 (англ.)

IV. Структуру Al_2O_3 устанавливали по спектру катодолюминесценции иона Sm^{3+}, внедренного в Al_2O_3 (часть I, РЖХим, 1956, 50014). Р-ром $Sm(NO_3)_3$ смачивали кристаллы $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (I), $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (II) и $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (III) и прокаливали их при 800—1000°. Al_2O_3, полученная прокалкой I при 800°, дает спектр типа I, характерный для γ-Al_2O_3. При 900° появляются линии спектра типа II (α-Al_2O_3), и при 1000° образуется чистая фаза α-Al_2O_3. При нагревании II и III превращение $\gamma \to \alpha$ происходит с большим трудом и протекает лишь при т-рах > 1000° или в открытом газо-кислородном пламени. Прокалка $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ при 1000° дает смесь γ- и α-фаз, а прокалка в прямом газо-кислородном пламени — чистую α-фазу. В другой серии опытов соли нагревали при различных т-рах I при 180—700°, II при 500—1200° и III при 200—1200°, затем смачивали р-ром $Sm(NO_3)_3$ и превращали в безводн. Al_2O_3 дополнительной прокалкой. Установлено, что превращение $\gamma \to \alpha$ легче происходит у Al_2O_3, полученной из I, чем из II и III. Чем выше т-ра предварительного нагревания соли, тем слабее спектр катодолюминесценции, что указывает на трудность внедрения ионов Sm^{3+} в сильно прокаленную Al_2O_3.

V. С помощью эталонных спектров катодолюминесценции Sm в Al_2O_3 (РЖХим, 1956, 50014) установлено, что при нагревании гидраргиллита (I) от 150 до 1200° протекают следующие превращения:

$$\mathrm{I} \to \chi\text{-}Al_2O_3 \to \varkappa\text{-}Al_2O_3 \searrow$$

$$\alpha\text{-}Al_2O_3$$

$$\text{бёмит} \to \gamma\text{-}Al_2O_3 \to \delta\text{-}Al_2O_3 \to \theta\text{-}Al_2O_3 \nearrow$$

Бёмит образуется в результате побочной р-ции между χ-Al_2O_3 и адсорбированной H_2O, выделившейся из I. Часть III см. РЖХим, 1957, 36992. А. Хейнман

50580. Люминесценция тонких слоев CuJ при очень низких температурах. Никитин, Рейсс (Luminescence de lames minces de CuJ aux très basses températures. Nikitine Serge, Reiss René), J. phys. et radium, 1956, 17, № 12, 1017—1018 (франц.)

Два типа слоев CuJ, исследованных ранее при т-ре жидкого N_2 (РЖХим, 1957, 36987), изучены при т-ре жидкого He. 1) Слой, сублимированный и отожженный в вакууме. Спектр поглощения приведен ранее (РЖХим, 1957, 3595). При возбуждении УФ-лучами спектр люминесценции состоит из трех узких полос: интенсивной в области 4071—4076 А, слабых при 4079 и 4098 А. 2) Плавленый слой. Наблюдаются две полосы поглощения при 4106 и 4093 А и сплошное поглощение от 4086 А в сторону коротких волн. Спектр излучения состоит из интенсивной полосы в области 4075—4071 А, двух дублетов 4093,5—4097,5 и 4107—4111 А, слабой полосы 4125 А, дублета 4133—4137 А и шести почти эквидистантных полос в области 4150—4350 А. Группа полос излучения в области 4050—4150 А приписана экситону, а в области 4150—4350 А — поляризованному экситону. При низких т-рах экситон поляризует решетку, и аннигиляция экситона происходит путем переходов с метастабильных уровней с более низкой энергией, чем у неполяризованного экситона. Аннигиляция возбуждает оптич. колебания решетки в области 4150—4350 А (аналогия с краевым излучением CdS). А. Хейнман

50581. Кинетика инфракрасного свечения закиси меди. 1. Экспериментальная часть. Толстой Н. А., Ткачук Н. Н., Преображенский Р. К., Оптика и спектроскопия, 1957, 2, № 1, 116—126

С помощью электрооптич. ультратауметра (описана схема) исследованы статистич. вариации времени релаксации τ свечения Cu_2O при +20 и —183°. Сверхстехиометрич. избыток кислорода уменьшает τ при всех т-рах, кроме самых низких. При т-рах > 20° происходит фотосорбция кислорода закисью Cu. Обнаружен аномальный рост выхода свечения с ростом т-ры у некоторых образцов и низкотемпературный максимум τ. Указано, что изучение кинетики свечения Cu_2O методом тауметра позволяет обнаружить новые тонкие детали полупроводниковых явлений. А. Хейнман

50582. Дальнейшие исследования свойств металлического рения. Симс, Джаффи (Further studies of the properties of rhenium metal. Sims Chester T., Jaffee Robert I.), J. Metals, 1956, 8, № 8, Sec. 2, 913—917 (англ.)

В продолжение работы (РЖМет, 1956, 328) исследованы механич., электрич. и коррозионные свойства Re. Изменение термо-э.д.с. термопары Pt — Pt-10% Re в интервале 20—1600° выражается ф-лой $E = 1{,}56 - 0{,}90 \cdot 10^{-2}T + 1{,}29 \cdot 10^{-5}\ T^2$ *мв*. Изучение коррозионной стойкости Re в жидких металлах показало, что Re не растворяется в расплавленных Sn, Zn, Ag, Cu, медленно растворяется в Al и быстро в Ni и Fe (при 1550 и 1640° растворяется соответственно в течение 2 и 1 часа). Л. Миркин

50583. Магнитная восприимчивость рубидия и аномалия электрического сопротивления. Хеджкок (Magnetic susceptibility of rubidium and the electrical resistance anomaly. Hedgcock F. T.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 11, 1164—1167 (англ.)

Методом Гюи измерена магнитная восприимчивость двух образцов Rb, один из которых соприкасался с воздухом. Максимум восприимчивости в этом образце при 180° K приписан парамагнетизму незначительного кол-ва растворенного O_2, который накладывался на диамагнетизм низших окислов Rb. Результаты подтверждают данные Келли и Пирсона (РЖХим, 1956, 9166) о том, что аномалия электросопротивления Rb при 180° K не связана ни с изменением кристаллич. структуры, ни с электронным переходом. Возможно, что аномалия также связана с O_2, растворенным в Rb. Е. Мазель

50584. Ответ на критические замечания И. Ф. Кварцхавы по поводу наших статей. Лебедев С. В., Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 1, 144—146

Дискуссионная статья. См. РЖХим, 1956, 74244. А. Х.

50585. Захват электронов проводимости заряженными дефектами ионных кристаллов. Перлин Ю. Е., Ж. эксперим. и теор. физики, 1957, 32, № 1, 105—114 (рез. англ.)

Проведен квантовомеханич. расчет вероятности захвата электрона проводимости положительно заряженным дефектом решетки ионного кристалла (напр. анионной вакансией). Захват рассматривается как одноквантовый тепловой переход из непрерывного спектра в возбужденное состояние дискретного спектра. Возмущением является неконфигурационное взаимодействие, приводящее в идеальном кристалле к обычному рассеянию поляронов. Вычислена вероятность захвата как функция скорости полярона и определена зависимость времени жизни носителей заряда от т-ры. А. Хейнман

50586. Получение и исследование интерметаллических соединений в тонких слоях. Преснов В. А., Сыноров В. Ф., Ж. техн. физики, 1957, 27, № 1, 123—126

Методом С. А. Векшинского получены слои систем Al — Sb, In — Sb, Ga — Sb переменного состава толщиной до 10^{-4} — 10^{-5} *см*. Уд. сопротивление ρ и термо-э. д. с. изменяются по длине образца. В обоих случаях наблюдаются резкие максимумы, отвечающие

образованию интерметаллич. соединений атомного состава 1 : 1. На этих участках знак постоянной Холла и коэф. термо-э.д.с. положителен. ρ образцов мало изменяется в области от —186 до +150°. Энергия активации 0,005—0,025 *эв.* Дырочная проводимость и высокая конц-ия носителей в тонких слоях AlSb, InSb и GaSb могут быть объяснены, если принять, что у этих соединений существует зона поверхностных акцепторных уровней, лежащих вблизи заполненной зоны. В этом случае при малой толщине слоя интерметаллич. соединений число дырок, создаваемых переходами из заполненной в поверхностную зону, превышает конц-ию носителей, создаваемых примесными уровнями в объеме. Л. Шамовский

50587. **Об интерметаллических сплавах платины и золота со щелочными и щелочноземельными металлами. Сокольская И. Л.,** Ж. техн. физики, 1957, **27,** № 1, 127—129

Исследованы электрич. свойства систем Na — Au, Na — Pt и Ba — Pt. Слой Na — Au получали прогревом сублимированного слоя Au толщиной ~0,1 μ в парах Na при 240°. Слой Na — Au прозрачен, его сопротивление *R* порядка 10^5 *ом* и экспоненциально уменьшается с ростом т-ры (энергия активации 0,15 *эв*). Работа выхода на ~1,5 *в* ниже, чем у Au. Испарением Pt в парах Na при давл. 10^{-4} *мм* рт. ст. на стенки прибора получены высокоомные (10^4—10^8 *ом*) слои с полупроводниковым ходом *R* с энергией активации 0,3—0,5 *эв.* Двойные слои Ba — Pt имеют низкое *R*. В результате прогрева *R* возрастает на несколько порядков, прозрачность увеличивается, температурный коэф. *R* становится отрицательным. Сделан вывод, что соединение NaAu является типичным полупроводником, а существование соединений Na — Pt и Ba — Pt не доказано. А. Хейнман

50588. **Электрические свойства некоторых сложных вольфрамовых окислов. Орнатская З. И.,** Ж. техн. физики, 1957, **27,** № 1, 130—137

Образцы δ-Na_2WO_4 (I) и Li_2WO_4 (II) получали прессованием порошков и прокалкой при 500—550° в вакууме или на воздухе. Зависимость уд. проводимости σ от т-ры для I типична для полупроводников. От 350 до 500° наклон кривой $\lg\sigma = f(1/T)$ постоянен для различных образцов; энергия диссоциации *E* равна 0,94 *эв.* Измерения температурной зависимости коэф. термо-э.д.с. указывают на существование дырочной или электронной проводимости в зависимости от условий получения образцов; *E* на участке примесной проводимости равна 0,63—0,75 *эв.* Для II в интервале 270—500° зависимость $\lg\sigma = f(1/T)$ выражается прямой, *E* = 1,43 *эв*, проводимость электронная. Спеченные и спрессованные образцы бронз состава $Na_{0,9}WO_3$ и $Na_{0,65}WO_3$ и $Li_{0,56}WO_3$ обладают значительной электронной проводимостью, возрастающей в области т-р от 20 до 250—270° при измерениях на воздухе. Повторные прогревы бронз изменяют σ, но не термо-э.д.с. А. Хейнман

50589. **Новые полупроводники со структурой халькопирита. Остин, Гудман, Пенджелли** (New semiconductors with the chalcopyrite structure. Austin I. G., Goodman C. H. L., Pengelly A. E.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103,** № 11, 609—610 (англ.)

Полупроводниковые соединения типа халькопирита имеют общую ф-лу ABX_2, где A — Cu или Ag; B — Al, Ga, In, а иногда Fe или Tl; X — S, Se или Te. Их можно рассматривать как производные соединений II—VI типа цинковой обманки, в которых два атома группы II замещены на один атом A и один B. Соединения $CuInS_2$ (I), $AgInSe_2$ (II), $CuInSe_2$ (III), $AgInTe_2$ (IV) и $CuInTe_2$ (V) получены прямым взаимодействием элементов в запаянных эвакуированных кварцевых трубках. Большие поликристаллич. слитки всех в-в получали направленной кристаллизацией или зонной плавкой. Попытки получить крупные, без трещин, кристаллы методами направленной кристаллизации, зонной плавки или вытягивания из расплава дали отрицательный результат, по-видимому, из-за слабого искажения решетки, приводящего к анизотропии теплового расширения. Найдены следующие значения оптич. ширины запрещенной зоны (в *эв*) и т-ры плавления: **I** 1,2; —; **II** 1,18; ~1000°; **III** 0,92; 990°; **IV** 0,96; 675°; **V** 0,95; ~700°; $CuFeS_2$ (природный) 0,53; 950°. Рентгеновское исследование I указывает на термич. разупорядочение структуры выше 700°. Зонная плавка, а также примеси Se и Cu изменяют параметр решетки **I**. Упругость паров I вблизи точки плавления высока, пар имеет сложный состав, а сублимат содержит хорошо выраженную фазу, которая не могла быть идентифицирована. А. Хейнман

50590. **Зависимость сопротивления β-фазы сплавов Ti-H от температуры и концентрации. Эймс, Мак-Куиллан** (The resistivity-temperature-concentration relationships in β-phase titanium-hydrogen alloys. Ames S. L., McQuillan A. D.), Acta Metallurgica, 1956, **4,** № 6, 602-610 (англ.; рез. франц., нем.)

Проверены результаты прошлой работы (РЖМет, 1956, 7892), в которой было обнаружено, что если бы β-Ti существовал ниже т-ры превращения α→β (882,5°), то он обладал бы температурной зависимостью сопротивления ρ, характерной для полупроводников, а не для металлов. Аналогичные исследования выполнены на β-фазе сплавов Ti-H в интервале т-р 400—904° и составов вплоть до TiH. Путем экстраполяции изотерм ρ — состав при т-рах ниже т-ры превращения α → β на нулевую конц-ию водорода получены результаты, качественно согласующиеся с результатами прошлой работы. Так, при 480° ρ β-Ti было бы лишь на 2% ниже его ρ непосредственно выше т-ры превращения, а не на 40%, как для нормального металла. А. Хейнман

50591. **Работа выхода кадмия. Андерсон** (Work function of cadmium. Anderson Paul A.), Phys. Rev., 1955, 98, № 6, 1739—1740 (англ.)

Методом электронного пучка и методом Кельвина измерена контактная разность потенциалов Cd — Ba. Обоими методами найдено, что работа выхода пленок Cd на Ta равна 4,08 ± 0,02 *эв.* Свежесублимированные Cd-пленки адсорбируют некоторое кол-во газа, который удаляется геттерной очисткой, сопровождающейся ростом работы выхода на ⩽0,1 *эв.* А. Хейнман

50592. **Электрические свойства некоторых сложных оксидных полупроводников. Коломиец Б. Т., Шефтель И. Т., Курлина Е. В.,** Ж. техн. физики, 1957, **27,** № 1, 51—72

Материалы в системах CuO — MnO — O_2 (I) и CoO — MnO — O_2 (II) получали совместным осаждением гидроокисей из нитратов металлов и последующей прокалкой при 1000—1200°. Исследованы составы, расположенные вдоль всей линии псевдобинарных разрезов CuO — Mn_3O_4 и CoO — Mn_3O_4. Проводимость σ описывается ф-лой $\sigma = A\exp(-\Delta Ee/2kT)$ для **I** (от —50 до +120°) и **II** (от —20 до +200°). σ для составов **I** изменяется в пределах 10^{-8}—10^{-1} $ом^{-1}см^{-1}$, для **II** 10^{-9}—10^{-3} $ом^{-1}см^{-1}$. Δ*E* для **II** значительно выше, чем для **I** (при равных σ). Рентгенографически обнаружены новые соединения: куб. шпинель $CuMn_2O_4$ с *a* 8,28 А; куб. шпинель $MnCo_2O_4$ с *a* 8,268 А и тетрагон. шпинель $CoMn_2O_4$ с *a* 5,72 А и *c* 9,28 А. Исследованы микроструктура и фазовый состав образцов. Они состоят из различных кристаллич. фаз, в основном, типа шпинели. Рентгенографически установлено, что $CuMn_2O_4$ является полуобратной шпинелью, в которой 4 иона Cu^{2+} и 4 иона Mn^{3+} (в расчете на элементарную ячей-

ку) расположены в тетраэдрич. пустотах, а 4 иона Cu^{2+} и 12 ионов Mn^{3+} — в октаэдрич. пустотах: $Cu_4^{2+}Mn_4^{3+}[Cu_4^{2+}Mn_{12}^{3+}]O_{32}^{2-}$. Шпинель $MnCo_2O_4$ является полностью обратной. Из двух возможных ф-л $Co_8^{3+}[Mn_8^{2+}Co_8^{3+}]O_{32}^{2-}$ и $Co^{2+}[Mn^{4+}Co^{2+}_8]O_{32}^{2-}$ на основании данных по σ отдано предпочтение второй ф-ле. Результаты по зависимости σ от микроструктуры образцов и структуры кристаллич. решетки интерпретируются на основе существующих представлений о проводимости как результата обмена электронов между ионами металлов переменной валентности. В случае $CuMn_2O_4$ присутствие ионов Mn^{4+} обусловлено стехиометрич. недостатком ионов металла, и электронный обмен идет по схеме: $Mn^{4+} + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{3+} + Mn^{4+}$. В случае $MnCo_2O_4$ обмен возможен и в стехиометрич. образцах: $Co^{2+} + Mn^{4+} \rightarrow Co^{3+} + Mn^{3+}$; $Co^{3+} + Co^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Co^{3+}$ $Mn^{4+} + Mn^{3+} \rightarrow Mn^{3+} + Mn^{4+}$. Исследована зависимость σ от термообработки в вакууме или O_2. Сделаны общие выводы, что σ зависит от хим. состава образца, степени нарушения стехиометрии, структуры решетки, пространственного распределения кристаллич. фаз и от состояния поверхности зерен. А. Хейнман

50593. **Некоторые особенности электрических свойств пленок HgSe — HgTe. Елпатьевская О. Д., Регель А. Р.**, Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 1, 45—50

Исследованы сублимированные в вакууме пленки HgSe, HgTe и твердые р-ры HgSe-HgTe. Прозрачные пленки толщиной 1—5 μ, по рентгенографич. данным, имеют очень дефектную структуру, возможно, близкую к аморфной. Электронограммы показывают, что они имеют кристаллич. структуру типа цинковой обманки с параметрами решетки, характерными для литых образцов. Размеры кристаллитов $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ *см*. Прозрачная пленка при прогреве до 90 ± 10° становится непрозрачной, по-видимому, вследствие укрупнения кристаллитов и уменьшения дефектности. Сублимированные непрозрачные пленки имеют толщину 5—10 μ. Температурный коэф. сопротивления пленок HgSe изменяется от положительного (металлического) для толстых пленок до отрицательного (полупроводникового) для тонких. Уд. проводимость прозрачных пленок на порядок меньше, чем у непрозрачных. Подвижность носителей находится в том же соотношении. Все пленки HgSe относятся к *n*-типу, пленки HgTe и твердые р-ры HgSe-HgTe, богатые HgTe, — к *p*- и *n*-типам. Пленки твердых р-ров плавно изменяют свои свойства с составом. Прозрачные пленки HgSe-HgTe обладают значительной проводимостью. А. Хейнман

50594. **Электропроводность системы Ce — H. Дау, Вийар** (Sur la conductibilité électrique du système cérium — hydrogène. Daou Joseph, Viallard Rodolphe), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 25, 2050—2052 (франц.)

С целью выяснения природы связи в системе Ce — H исследована зависимость сопротивления *R* этой системы от содержания H. Ce предварительно прогревали в вакууме при 500—800°. Абсорбция H_2 церием наблюдается уже при 20° и сопровождается ростом *R*. При конц-ии H 50 ат. % *R* возрастает в 930 раз. Вначале ход изменения *R* во времени совпадает с кривой кинетики абсорбции. На более поздних стадиях абсорбция замедляется и *R* уменьшается, всегда оставаясь больше *R* чистого Ce. Это явление выражено тем резче, чем скорей протекает абсорбция. Уменьшение *R* приписано организации решетки системы Ce — H в процессе абсорбции. Исходное *R* металлич. Ce восстанавливается после продолжительной откачки системы Ce — H при т-ре > 500°. Поэтому изменения *R* обусловлены скорее внедренными атомами H в системе Ce — H, чем изменением текстуры. А. Хейнман

50595. **Тушение фотопроводимости в CdS. Цутихаси** (Quenching of photoconductivity in cadmium sulfide, Tutihasi Simpei), J. Opt. Soc. America, 1956, **46**, № 6, 443—448 (англ.)

Исследованы спектральное распределение и температурная зависимость ИК-тушения фотопроводимости в монокристаллах CdS. В «чистых» кристаллах при понижении т-ры максимум ИК-тушения при 1,4 μ исчезает при —75°, а максимум при 0,9 μ остается вплоть до —185°, уменьшаясь по величине. В активированных Cu кристаллах имеется один максимум ИК-тушения при 1,4 μ, который полностью исчезает ниже —80°. Сделан вывод, что ИК-тушение при 1,4 μ обусловлено механизмом, предложенным ранее (Taft E. A., Hebb M. H., J. Opt. Soc. America, 1952, **42**, 249). Кратковременное начальное увеличение фототока при воздействии ИК-света объясняется освобождением электронов из ловушек в зону проводимости. М. Шейнкман

50596. **Электропроводность и фотопроводимость фталоцианинов. Вартанян А. Т., Карпович И. А.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 3, 561—563

Исследована электропроводность σ_T и фотопроводимость $\sigma_Ф$ сублимированных в вакууме слоев фталоцианина без металла (I) и его Cu (II), Zn (III) и Mg (IV комплексов. Определена оптич. энергия активации: I 1,65—1,61; II 1,64—1,63; III 1,61—1,58; IV 1,53—1,51 *эв*. Термич. энергии активации в среднем на 0,2 *эв* превосходят эти величины. При обработке слоев II — IV в O_2 σ_T и $\sigma_Ф$ резко увеличиваются, а энергия активации уменьшается. Исследована зависимость $\sigma_Ф$ от интенсивности освещения и проведена корреляция спектральных кривых $\sigma_Ф$ со спектрами поглощения для слоев различной толщины. И. Акимов

50597. **Исследование диэлектрической проницаемости полупроводников. Кирьяшкина З. И., Попов Ф. М., Биленко Д. И., Кирьяшкин В. И.**, Ж. техн. физики, 1957, **27**, № 1, 85—89

Методом свободных волн измерена диэлектрич. проницаемость ε прессованных порошков полупроводниковых материалов с уд. сопротивлением > 10^3 *ом см*: WO_3, PbO, CuO, SnO_2, Ni_2O_3, Co_2O_3, ZnO, V_2O_5, Cu_2O, Na_2WO_4. ε сильно зависит от условий приготовления образцов, а $\varepsilon_{уд} = \varepsilon/\rho$ (ρ — плотность) является константой в-ва. В ряду полупроводников с одной структурой, у которых характер связи изменяется от ионно-гомеополярного к гомеополярно-металлическому, ε возрастает: ZnS, CdS, ZnSe, ZnTe, CdSe, CdTe, HgS, HgSe, HgTe. А. Хейнман

50598. **Изотопный эффект в сверхпроводящем свинце. Хейк, Мапотер, Деккер** (Isotope effect in superconducting lead. Hake R. R., Mapother D. E., Decker D. L.), Phys. Rev., 1956, **104**, № 2, 549—550 (англ.)

Изучалась зависимость напряженности крит. магнитного поля ΔH_k от средней изотопной массы *M* в 6 образцах Pb при т-ре, близкой к критической ($T_к = 7{,}22 \pm 0{,}02°$ K). При изменении *M* от $206{,}19 \pm 0{,}01$ до $207{,}81 \pm 0{,}04$ ат. ед. масс. $\Delta H_к$ смещается от $\sim +4{,}9$ до $\sim -2{,}1$ *гс* относительно образца Pb с естественным содержанием изотопов ($M = 207{,}27 \pm 0.01$ ат. ед. масс), для которого принято $\Delta H_к = 0$. Показатель *p* в ур-нии $T_к = M^p$ при условии $H_к = 0$ равен $-0{,}52 \pm 0{,}04$, что хорошо совпадает с теорией (Fröhlich H., Phys. Rev., 1950, **79**, 845; Bardeen J., Phys. Rev., 1950, 80, 567) и значениями *p* для других элементов (Maxwell E., Physics Today, 1952, 5, 14). В. Любимов

50599. **Магнитные свойства некоторых редкоземельных металлов и их окислов. Анри-ла-Бланше** (Propriétés magnétiques de quelques métaux et

oxydes des terres rares. Henry la Blanchetais Charlotte), J. rech. Centre nat. rech. Scient. 1954, № 29, 103—133 (франц.)
См. РЖФиз, 1956, 4129.

50600. Экспериментальное исследование взаимодействий типа молекулярного поля. Случай твердого раствора ферромагнитного или антиферромагнитного металла в палладии. Коэн (Contribution a l'étude expérimentale des interactions du type champ moléculaire. Cas des solutions solides d'un métal ferromagnétique ou d'un métal antiferromagnétique dans le palladium. Cohen Joseph), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 21, 1613—1616 (франц.)

С целью выяснения природы магнитных взаимодействий атомов, характеризуемых константой Θ в законе Кюри-Вейсса, наблюдалась зависимость Θ от конц-ии Ni и Cr в сплавах Pd-Ni и Pd-Cr. В интервале т-р от комнатной до 800° восприимчивость сплава Pd-Ni подчинялась закону Кюри-Вейсса с точностью не менее 5%. Парамагнитная и ферромагнитная точки Кюри несколько различались. Θ сплава Pd-Cu отрицательна и растет с увеличением конц-ии Cr, причем свойства сплава приближаются при этом к антиферромагнитным. У сплава Pd-Ni изменение Θ с конц-ией описывается соотношением $\Theta = (116\,500x - 5000)/(141x + 35)$, где x — атомная конц-ия Ni. Здесь быстро нарастают ферромагнитные свойства, однако переход от отрицательных Θ к положительным происходит без особенностей кривой зависимости Θ от x. Это приводит автора к выводу, что магнитные взаимодействия в этих ферромагнитных телах не отличаются резко от взаимодействий в антиферромагнитных телах. Возможно, что одновременно существуют несколько механизмов магнитной связи. Л. Соболев

50601. Намагниченность насыщения и магнитная структура γ-Fe_2O_3. Генри, Бём (Intradomain magnetic saturation and magnetic structure of γ-Fe_2O_3. Henry Warren E., Boehm Mary Jo), Phys. Rev., 1956, **101**, № 4, 1253—1254 (англ.)

С целью определения положения и ориентации ионов Fe^{3+} в γ-Fe_2O_3 измерялась намагниченность насыщения I_S при 4,2° К. Абс. величина магнитного момента определялась путем сравнения результатов измерений для γ-Fe_2O_3 и для металлич. Fe, причем магнитный момент на атом Fe принимался равным 2,22 μ_B. Величина I_S по данным измерений при 4,2 и 1.3° К экстраполировалась к 0° К и оказалась равной 1,18 μ_B на атом Fe. Этот результат, по мнению авторов, подтверждает преимущественное распределение вакансий Fe по октаэдрич. местам структуры обратной шпинели. Л. Соболев

50602. Ядерный магнитный резонанс и электронная структура проводников. Бломберген (Nuclear magnetic resonance and electronic structure of conductors. Bloembergen N.), Canad. J. Phys., 1956, 34, № 12A, 1299—1313. Discuss., 1313—1314. Исправление (correction), Canad. J. Phys., 1957, **35**, № 3 (англ.)

Рассмотрены данные о волновых функциях электронов и зонных структурах, получаемые из экспериментов по ядерному магнитному резонансу. Рассмотрены изотропный и анизотропный сдвиги Найта, время релаксации, изотропия и анизотропия спин-обменного взаимодействия и квадрупольные взаимодействия. Описана зависимость этих эффектов от давления, т-ры и состава сплава. Рассмотрены некоторые последние результаты для полупроводников и сверхпроводников. Резюме автора

50603. Опыт выращивания монокристаллов цинка. Бушманов Б. Н., Тр. Казанск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 21, 79—89

Предложено упрощение метода Бриджмена и метода Обреимова и Шубникова для выращивания монокристаллов легкоплавких металлов. Показано, что нет необходимости в равномерном распределении т-ры вдоль оси печи. Достаточным является постепенное понижение т-ры от верхней части печи к нижней, что достигается уменьшением расстояния между витками нагревательной спирали в направлении к низу печи. При помещении в печь на спец. подвеске одновременно 19 кристаллизационных трубок вместо одной, обнаружено возрастание выхода монокристаллов от 24 до 75%. Наибольший выход монокристаллов диам. 10—12 *мм* наблюдается при скорости опускания трубок $\leqslant$ 10 *см/час*. При скорости опускания $<$ 4 *см/час*. монокристаллы обычно ориентированы плоскостью базиса под углом 45—90° к оси образца. По мере увеличения скорости опускания возрастает доля монокристаллов, ориентированных под малыми углами к оси образца (0—30°). В. М.

50604. Изучение кристаллизации малорастворимых солей. I. Кристаллизация сульфата стронция из растворов при различных пересыщениях. Фигуровский Н. А., Комарова Т. А., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 12, 2820—2827

Экспериментально установлена закономерная связь между индукционным периодом образования кристаллов $BaSO_4$ (I) и пересыщением исходных р-ров. На кривых распределения частиц по размерам в зависимости от пересыщения обнаруживается ряд максимумов и минимумов дисперсности. Высказаны соображения о механизме образования кристаллов I различной формы в связи с механизмом зародышевания и кинетикой роста. Резюме авторов

50605. Влияние ультразвука на кристаллизацию монокристалла алюмокалиевых квасцов. Капустин А. П., Кавалюнайте В. Е., Кристаллография, 1956, 1, № 6, 737—738

Установлено, что линейные скорости роста и растворения октаэдрич. граней монокристалла алюминиевых квасцов повышаются в ультразвуковом поле (УЗП). Средний тангенс угла наклона кривой линейного перемещения грани в зависимости от времени в 2—3 раза больше при наличии УЗП. Ультразвук ускоряет рост не только той грани, которая обращена к источнику волн. Описанный эффект наблюдается лишь при слабом пересыщении и малых интенсивностях ультразвука. П. Зоркий

50606. Изменение габитуса неорганических кристаллов красителями. Часть 2. Структура кристаллов и красителей. Уэтстон (The crystal habit modification of inorganic salts with dyes. Part 2. The relationship between the structure of crystals and habit modifying dyes. Whetstone J.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 8, 1142—1153 (англ.)

В развитие гипотезы, предложенной автором в части 1 (РЖХим, 1956, 77471), рассматриваются структурные особенности молекул красителей, необходимые для их адсорбции на кристаллич. плоскостях различного типа. Подчеркиваются преимущества плоской структуры молекул или частей молекул, несущих полярные группы. Последние при адсорбции замещают соответствующие ионы на плоскостях растущих кристаллов. Кристаллизация NH_4NO_3 IV; KNO_3, $NaNO_3$ и $(NH_4)_2SO_4$ в присутствии 26 отобранных на основе структурных признаков, красителей трифенилметановой группы и группы азокрасителей *транс*-изомерной формы, показала, что вызываемые красителями изменения габитуса кристаллов находятся в согласии с гипотезой, объясняющей механизм адсорбции. Адсорбирующие плоскости кристалла оказываются перпендикулярными или почти перпендикулярными плоскостям, габитус которых изменяется. Для идентификации адсорбирующих плоскостей использовано графич.

сопоставление структур молекул со структурным мотивом наиболее подходящей плоскости кристалла и исследование плеохроизма в кристаллах, содержащих плеохроичные включения красителя. Е. Славнова

50607. Эпитаксическое нарастание на гранях куба и октаэдра пирита (FeS_2). Часть I. Рост на грани куба пирита. Гхарпури (Epitaxial crystal growth on iron pyrites (FeS_2) cube and octahedral faces: Part I. Growth on cube face of pyrites. Gharpurey M. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 5, B226—B230 (англ.)

Проведено электронографич. исследование ориентировки тонких пленок NaCl, KCl, PbS, As_2O_3 и Ag, полученных путем конденсации в вакууме на грани куба пирита FeS_2. Кристаллы NaCl располагаются на грани куба пирита в параллельной ориентировке при расхождении параметров на 4,1%. Кристаллы KCl при расхождении в параметрах на 16% росли как в параллельной, так и в октаэдрич. ориентировке с совмещением диагоналей [110]. Кристаллы PbS нарастают только в октаэдрич. ориентировке с совмещением по [110] и явным преобладанием совмещений этого направления с зигзагообразными рядами S на грани куба пирита. Параллельных ориентировок здесь не наблюдается, хотя расхождение в параметрах при этом много меньше (9,7%), чем в первом случае. Кристаллы As_2O_3 нарастают только в октаэдрич. ориентировке с совмещением по [110]. Кристаллы Ag дали ряд различных ориентировок. При более высоких т-рах подложки в момент отложения Ag оно частично кристаллизуется в гексагональной модификации, причем его оси *b* и *c* ориентируются параллельно цепочкам S на грани куба пирита. Сделан вывод о превалирующем влиянии на ориентировку осадка структуры поверхности подложки, а не только геометрич. соответствия.

В. Франк-Каменецкий

50608. Случай эпитаксического замещения. Костов (A case of epitaxic replacement. Kostov Ivan), Mineral. Mag., 1956, **31**, № 235, 333—338 (англ.)

Кварц из гранитных пегматитов близ Кальково (Болгария) претерпел частичное замещение биотитом вдоль трещин параллельных $(10\bar{1}0)$. Биотит закономерно ориентирован по отношению к кварцу: биотит (001) [010] параллелен кварцу $(10\bar{1}0)$ $[11\bar{2}0]$. Автор считает, что в данном случае имело место эпитаксич. замещение, которое он определяет как такое замещение, в котором замещающий минерал образует определенную, обусловленную структурой, ориентировку относительно замещаемого минерала. Наличие эпитаксии подтверждается близким соответствием параметров решетки кварца и биотита в плоскости срастания.

В. Франк-Каменецкий

50609. Исследование травления и ориентировки кристаллов типа алмаза с помощью световых фигур. Вулф, Уилбер, Кларк (Etching and orientation measurements of diamond type crystals by means of light figures. Wolff G. A., Wilbur J. M., Jr, Clark J. C.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 101—106 (англ.)

С помощью метода световых фигур изучен характер травления кристаллов типа алмаза (Ge, Si, сфалерит, вюрцит), обладающих низкой координацией (4) и сильными направленными связями. Световые фигуры представляют собой рефлектограммы поверхностей кристалла, подвергнутых травлению; они получаются путем отражения от травленой поверхности узкого пучка параллельного света и проектирования его на экран (плоский или цилиндрич.). Плоский экран ставится между источником света и отражающим кристаллом («задние рефлексы»), при использовании цилиндрич. экрана кристалл помещается в его центре («цилиндрич. рефлексы»). Исследуемым кристаллам придавалась форма шаров для того, чтобы любая кристаллографич. плоскость при травлении имела равную вероятность развития. Установлено, что появление рефлексов определенных плоскостей и зон связано с составом используемого травителя; исследованы световые фигуры Ge, травленного жидким Cd при высоких т-рах, термически и смесью (1 ч. супероксоля + 1 ч. 48%-ной HF + 4 ч. воды); Si, травленного жидкими In, Sn, Pb, Sb, Bi, Zn, Au. При ускорении травления путем изменения конц-ии или т-ры травителя нижние части ямок травления заметно не изменяются; вследствие преимущественного возрастания тангенциальной скорости травления изменяется процесс травления лишь выпуклых поверхностей кристалла и соответственно меняется световая фигура. Установлено, что в случае шаров диам. > 1 *мм* кривизна поверхности не влияет на картину травления. Показано, что метод световых фигур может быть использован для определения ориентировки образцов с точностью в несколько дуговых минут.

Н. Глики

50610 Д. Рентгеноструктурное исследование каптакса (2-меркаптобензтиазола). Ташпулатов Ю. Автореф. дисс. канд. хим. н., Н.-и. физ.-хим. ин-т, М., 1957

См. также: Рентгеногр. исслед. 50725, 50726, 50731, 50970, 50989. Магнитный резонанс 50462—50465, 50470. Термодинамика 50652, 50658, 50659. Магнитные св-ва 50473, 50670. Спектры и др. оптич. св-ва 50410, 50424, 50436, 50437, 50439—50441, 50445—50447, 50450, 50498. Рост 50711. Растворение 50854. Природа хим. связи 50477, 50487, 50491, 50712. Приборы и оборудование 51676, 51677

ЖИДКОСТИ И АМОРФНЫЕ ТЕЛА. ГАЗЫ

Редактор *А. Б. Алмазов*

50611. Расчет жидкостей методом ячеек. Левин, Мейер, Арёсте (Cell method computation for liquids. Levine Howard B., Mayer Joseph E., Aroeste Henry), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1. 207—214 (англ.)

Пространственная плотность вероятности для системы частиц записывается в виде $W_N\{N\} = \exp(-\Omega\psi_0)(z^N/N!)\,F_N\{N\}$, где $F_N\{N\} = \exp \times \times\{\sum_{i-1}^{N}\psi_1(i) + \lambda\sum\sum_{N\geqslant j>i\geqslant 1}\psi_2(i, j)\}$, Ω — число ячеек, $V = \Omega\omega = \Omega R_0^3$, $\psi_1(i)$ — вероятность нахождения частицы в некотором частном положении по отношению к центру ячейки. В отличие от другой работы (Mayer J. E., Careri G., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 1001), $\lambda\psi_2(i, j) = -\infty$, если i и j относятся к одной ячейке, $\lambda\psi_2(i, j) = \lambda$, если i и j относятся к соседним ячейкам и $\lambda\psi_2(i, j) = 0$ — в других случаях. Условие нормировки позволяет в принципе определить величину ψ_0. Используя разложение ψ_0 по степеням плотности $\rho = \bar{N}/\Omega\text{-}(\partial\psi_0/\partial \ln z)\lambda$ авторы получают ур-ние состояния, содержащее параметр, характеризующий вероятность отклонения частицы на определенное расстояние от центра ячейки. Требование минимальности свободной энергии при постоянной плотности и т-ре вместе с предположением об определенном характере межмолекулярного взаимодействия (авторы аппроксимировали потенциал функцией Морзе) дает возможность определить соотношение между параметрами ур-ния состояния и между измеримыми величинами. Величины, характеризующие состояние жидкости, табулированы для *t* от 0,70 до 1,70. Численный расчет дает хорошее согласие с наблюдениями для Ar вблизи крит. точки. Л. Малкин

50612. Неаддитивный межмолекулярный потенциал в газах. I. Взаимодействие ван-дер-Ваальса. Мидзуно, Кихара. II. Групповые интегралы. Коба, Канэко, Кихара (Non-additive intermolecular potential in gases. I. Van der Waals interactions. Midzuno Yukio, Kihara Taro. II. Cluster integrals. Koba Saburo, Kaneko Shobu, Kihara Taro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, **11**, № 10, 1045—1049; 1050—1054 (англ.)

I. Потенциальная энергия ван-дер-ваальсова взаимодействия между тремя сферич. симметричными атомами при больших разведениях подсчитана по теории возмущений и вариационным методом. Для потенциала взаимодействия получено выражение (из 2-го и 3-го приближений теории возмущений) $W = -\mu_{12}r_{12}^{-6} - \mu_{23}r_{23}^{-6} - \mu_{31}r_{31}^{-6} + \nu(r_{12}r_{23}r_{31})^{-3}(3\cos\theta_1\cos\theta_2\cos\theta_3 + 1)$, где r_{ij} — расстояние между i-м и j-м атомами, θ_i — внутренний угол в треугольнике, образованном тремя атомами. Для вычисления коэф. μij требуется введение определенной атомной модели (напр., система трех гармонич. осцилляторов). Вариационным методом найдено приближенное выражение для ν через μ_{ij}: $\nu = 2R_1R_2R_3(R_1+R_2+R_3)(R_1+R_2)(R_2+R_3)(R_3+R_1)$, где $1/R_1 = (1/\mu_{12}\alpha_3) + (1/\mu_{31}\alpha_2) - (1/\mu_{23}\alpha_1)$ и т. д., а α_i — поляризуемость i-го атома. В частном случае трех одинаковых атомов $\nu = 3\alpha\mu/4$; для атомарного водорода это выражение обеспечивает среднюю ошибку $\leqslant 1{,}8\%$.

II. Результаты I части применены к ур-нию состояния разреженных газов. Для случая одинаковых молекул получено приближенное выражение для 3-го группового интеграла в виде $b_3 = [(b_3^{(0)})_{\nu=0} + \nu(\partial b_3^{(0)}/\partial\nu)_{\nu=0} + \ldots] + [(h^2/4mkT)(b_3^{(1)})_{\nu=0} + \ldots]$, причем последний член включает квантовые эффекты. Расчет дает $(b_3^{(0)})_{\nu=0} = (\lambda/kT)^{1/2}\sum_{l=0}^{\infty} G_l y^l$, $(\partial b_3^{(0)}/\partial\nu)_{\nu=0} = -(1/kT)(kT/\lambda)^{1/4}\sum_{l=0}^{\infty} H_l y^l$, $(b_3^{(1)})_{\nu=0} = (\lambda/kT)^{1/4} \times \sum_{l=0}^{\infty} I_l y^l$, где $y = (\mu^2/\lambda kT)^{1/2}$, G_l, H_l, I_l — функции, выписанные в явном виде, а λ, μ — коэф. в межмолекулярном потенциале $U(r) = \lambda r^{-12} - \mu r^{-6}$; численно найдены значения первых 10—12 G_l, H_l и I_l. Сравнение с эксперим. значениями 2-го интеграла позволяет найти λ и μ или, если принять форму $U(r) = U_0[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$, найти U_0 и r_0 (приводится таблица U_0/k, r_0 и μ для He, Ne, Ar, Kr и Xe). С этими значениями параметров проведен расчет 3-го интеграла для этих газов при разных т-рах; результаты представлены графически. На тех же графиках нанесены эксперим. точки, причем согласие лучше (особенно для Ar и Kr), чем с кривыми, построенными в предположении аддитивности потенциала; для Xe это согласие хуже.

В. Урбах

50613. Вычисление термодинамических функций двухатомных газов с учетом возбуждения электронных состояний молекул. Гурвич Л. В., Коробов В. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2794—2800

Предлагается 2 метода учета возбужденных электронных состояний в статистич. сумме $Q = \sum_i p_i Q_i'$ (p_i — статистич. вес. i-го уровня) газа 2-атомных молекул. По 1-му методу вращательно-колебательно-электронная часть статистич. суммы Q_i' может быть вычислена с помощью выражения $Q_i' = \exp\{M_i - (hc/kT)\nu_{00}^i\}$, где ν_{00}^i — энергия перехода в i-е электронное состояние из основного, причем вращательно-колебательная часть Q_i' для данного электронного уровня может быть найдена с помощью таблиц (Gordon A. R., Barnes C., J. Chem. Phys., 1933, **1**, 297). Во 2-м более приближенном методе допускается, что в возбужденных электронных состояниях молекулы газа могут рассматриваться как гармонич. осцилляторы и жесткие ротаторы; получено выражение для Q в этом случае. Расчеты авторов показали, что если требуется произвести вычисление термодинамич. потенциала и энтропии с точностью до 0,001—0,002 *кал/град моль*, электронные состояния, для которых $\nu_{00}^i / T = 8{,}0$, могут совсем не учитываться. Если $8{,}0 > \nu_{00}^i/T \geqslant 4{,}5$, может быть использован обычный метод учета электронных состояний, в котором допускается, что при электронных переходах Q_i не меняется. При $\nu_{00}^i/T \geqslant 3{,}5$ может быть использован 2-й метод авторов. Наконец при $\nu_{00}^i/T \geqslant 0{,}8$ 1-й метод авторов обеспечивает практически такую же точность, как и метод непосредственного суммирования. Вычисления энтропии и термодинамич. потенциала Q_2 при 1000, 2000, 3000, 4000 и 5000° К, произведенные с учетом вышеуказанных критериев, показали, что термодинамич. функции O_2 могут быть рассчитаны весьма точно без применения метода непосредственного суммирования (максим. отклонение 0,002 *кал/град моль*).

И. Годнев

50614. О выборе координатной сетки для графика закона распределения скоростей газовых молекул Максвелла. Сахаров Д. И., Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-т, 1956, **43**, 159—160

Предлагается пользоваться при изучении распределения Максвелла логарифмич. координатной сеткой, т. е. рассматривать распределение по интервалам $\Delta v/v$ и $\Delta E/E$. Отмечается ряд преимуществ такого выбора шкалы.

Л. Малкин

50615. Скорость звука в среде при наличии реакции. Реслер (Sound speed in a reacting medium. Resler E. L., Jr), P. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1287—1288 (англ.)

Рассмотрено распространение звука в идеальном газе при учете конечной скорости р-ций, протекающих в среде. Система ур-ний гидродинамики идеальной сжимаемой жидкости, дополненная ур-нием, описывающим изменение состояния жидкости вследствие р-ции, приводится к двум ур-ниям в частных производных первого порядка (для давления и плотности). Характеристики этого ур-ния определяют, как обычно, скорость звука. Рассмотрены частные случае двухатомного газа с неравновесной вращательной т-рой и частично диссоциированного двухатомного газа.

А. Веденов

50616. Энергия активации вязкости и диффузии в теории жидкостей Эйринга. Коллинс (Activation energy of the Eyring theory of liquid voscosity and diffusion. Collins F. C.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 398—400 (англ.)

В результате обсуждения и сопоставления методов определения энергия активации вязкости и диффузии по изобарич. температурному коэф. свойств переноса в теории Эйринга автор приходит к выводу, что эти методы дают результаты не согласующиеся с предполагаемым механизмом процесса. В квазикристаллич. модели жидкости, где энергия активации определяется по изохорич. температурному коэф. свойств переноса, согласие вычисленных и наблюдаемых значений вязкости, и изобарич. температурных коэф. $CHCl_3$ и C_6H_6 вполне удовлетворительное; вычисленная вязкость CCl_4 в 2 раза меньше наблюдаемой.

Л. Малкин

50617. Нарушение непрерывности в ходе температурной зависимости теплового расширения воды. Лавернь, Дрост-Хансен (Discontinuities in slope of the temperature dependence of the thermal expansion of water. Lavergne Michel, Drost-Han-

sen Walter), Naturwissenschaften, 1956, 43, № 22, 511—512 (англ.)

Данные о тепловом расширении воды были нанесены на график $V^{1,2}-T$: выявлено наличие трех несовпадающих по направлению приблизительно прямолинейных участков в интервалах A (5,3—15°), B (15—30°) и C (30—41°). Обработка данных по способу наименьших квадратов подтвердила это заключение: средние квадратичные отклонения при подборе парабол для каждого из этих интервалов намного меньше, чем при подборе парабол для каждой из двух пар интервалов (AB и BC) или для всего диапазона т-р ABC.

В. Урбах

50618. **Исследования температурной зависимости сдвигов вязкости некоторых органических жидкостей и их насыщенных паров в критической области. Малявин И. Г.,** Уч. зап. Моск. обл. пед. ин-та, 1956, 43, 223—241

Капиллярным методом и методом падающего шарика (в обоих случаях изложена теория эксперимента и подробно описаны установки) измерены сдвиговые вязкости этилацетата, метилацетата и метилформиата вблизи их крит. точек. Для всех этих в-в в жидком состоянии динамич. вязкость с повышением т-ры в крит. области понижается, а кинематич. возрастает. Результаты измерений представлены таблицами и графиками.

Л. Малкин

50619. **К проверке формулы вязкости Г. М. Панченкова. Халилов Х. М., Кесаманлы Ф. П.,** Тр. Ин-та физ и матем. АН АзербССР, 1956, 8, 65—71 (рез. азерб.)

Результаты работы Х. М. Халилова (Ж. эксперим. и теор. физики, 1939, 9, 335) использованы для проверки ф-лы Г. М. Панченкова для вязкости жидкостей (Ж. физ. химии, 1950, 24, 1390). Константы ф-лы найдены эмпирически путем использования значений η при 40 и 140°. Для всех 9 исследованных жидкостей (пентан, гексан, гептан, бензол, этилформиат, пропилформиат, метиловый, этиловый и пропиловый спирты) ф-ла Паченкова хорошо описывает температурную зависимость η в широком интервале т-р, хотя при т-рах, близких к 0°, ф-ла дает завышенные значения, а вблизи крит. т-ры — заниженные. Для бензола была сделана также попытка вычислить η по ф-ле Панченкова с переменной величиной параметра ε, определенной из связи ее со скрытой теплотой испарения. Результат при этом получился неудовлетворительный.

Л. П. Ф.

50620. **Микроволновые диэлектрические измерения в жидких кристаллах. Карр** (Microwave dielectric measurements in liquid crystals. Carr E. F.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 2, 420—422 (англ.)

Измерены действительная ε' и мнимая ε'' части комплексной диэлектрич. постоянной анизалдазина (4,4-метоксибензалазина) (I) в жидкокристаллич. и нормальном состоянии и смеси 63 мол.% n-азоксианизола (II) и 37 мол.% n-азоксифенетола (III) на частоте 14400 *Мгц*. Смесь плавится при 98° и существует в жидкокристаллич. состоянии до 145—147°; ε' смеси при магнитном поле 2000 *гс*, параллельном микроволновому электрич. полю (случай 1), уменьшается с т-рой линейно от 3,75 в точке плавления до 3,72 CGS в точке перехода в нормальное состояние, а при магнитном поле 2000 *гс*, перпендикулярном микроволновому электрич. полю (случай 2) — ε'неравномерно растет от 3,2 до 3,5; ε'' нелинейно растет как в случае 1 (от 0,25 до 0,47), так и в случае 2 (от 0,68 до 0,88). Жидкий кристалл I существует в области 168—182°; ε' слабо линейно уменьшается в области 3.85 в случае 1 и так же линейно растет в области 3,75 в случае 2 (в обоих случаях поле 2400 *гс*); ε'' слабо растет и убывает соответственно в случаях 1 ($\varepsilon''\sim0{,}3$) и 2 ($\varepsilon''\sim0{,}62$). Измерения ε'' как для I, так и для II и III продолжены в область нормального жидкого состояния. Поскольку порядок величин ε'' в нормальном и жидкокристаллич. состоянии одинаков, механизм поглощения в обоих состояниях следует считать одинаковым.

А. Малкин

50621. **Влияние давления на диэлектрические свойства и объем 1-пропанола и глицерина. Гилкрист, Эрли, Кол** (Effect of pressure on dielectric properties and volume of 1-propanol and clycerol. Gilchrist A., Earley J. E., Cole R. H.), J. Chem. Phys., 1957, 26, № 1, 196—200 (англ.)

Методом измерения емкостного и индуктивного сопротивления конденсатора, погруженного в жидкость (мостик: Cole R. H., Gross P. M., Jr, Rev. Scient Instrum., 1949, 20, 252) измерены диэлектрич. постоянные и потери глицерина (от 212 до 240° К) и 1-пропанола (124—240°) до давл. 1000 *кГ/см²* на звуковых и радиочастотах. В ур-нии $\varepsilon=\varepsilon'-i\varepsilon''=\varepsilon_1+(\varepsilon_0-\varepsilon_1)/(1+i\omega\tau_1)^{\beta}$ (τ_1 – макроскопич. время релаксации), параметр $\beta=1$ для 1-пропанола при всех т-рах и давлениях и меняется от 0,62 при 240° до 0,61 при 212° для глицерина, не изменяясь с давлением. Ниже для глицерина первое число есть ε_0, второе ε_2, третье — инкремент $\Delta\varepsilon_0$, обусловленный повышением давления до 1000 *кГ/см²*, число в скобках — соответствующая т-ра: 69,1; 4,4; —; (212,8); 66,9; 4,525; —; (217,3); 65,6; 4,1; 2,4 (221,7); 62,8; 4,4; 2,29 (227,5); 60,7; 4,2; 2,26 (233,2); 58,8; 4,2; 2,05 (238,8) $\Delta\varepsilon_1\approx0$ для всех т-р и для 1-пропанола первое число ε_0, второе $(-V\Delta\varepsilon_0/\varepsilon_0\Delta V)$, третье ε_1, четвертое $\Delta\varepsilon_1$: 69,8; 0,65; 5,86; 0,35; (123,7); 5,70; 0,85; 64,9; 0,38 (132,4); 58,4; 0,78; —; —; (144,7); 53,4; 0,81 —; —; (156,1); 46,6; 0,80; —; —; (174,3); 41,3; 0,79; —; —; (191,1). Установлено для обоих в-в значительное возрастание τ_1 при низких т-рах. Параметры ур-ния Тэйта $(V_0-V)/V_0=C\lg\{(P+B)/(P_0+B)\}$ при $P_0=1$ *атм*: для глицерина $C=0{,}22$; $B=3400$ *кг/см²*, а V_0 убывает от 73,26 при 298° до 70,51 *см³/моль* при 213°, и для 1-пропанола $C=0{,}200$, V_0 и B меняются в области 293—137° монотонно соответственно от 74,57 до 66,11 и от 890 до 2000. Результаты измерения диэлектрич. свойств интерпретируются в рамках теорий Кирквуда и Онзагера.

Л. Малкин

50622. **Экспериментальное исследование оптических свойств жидкой ртути и жидкого галлия при длинах волн 0,23—13 μ. Шулц** (Experimental study of the optical properties of liquid Hg and liquid Ga in the wavelength range of 0,23 μ to 13μ. Schulz L. G.), J. Opt. Soc. America, 1957, 47, № 1, 64—69 (англ.)

В описанной ранее (РЖХим, 1955, 3376) аппаратуре предложены некоторые видоизменения, позволившие исследовать свойства жидких Hg и Ga. Наблюдалось отражение лучей длины волны 0,23—13 μ до углов 45° на поверхностях: стекло — металл, кварц — металл и NaCl — металл; изменение отражательной способности R (определение, ссылка выше) с длиной волны хорошо описывается теорией Друде. Измерен также фазовый сдвиг при нормальном отражении от поверхности слюда — металл (описана аппаратура) в области 0,4—0,87 μ. Вычисленные из эксперим. данных величины действительной и комплексной частей показателей преломления также хорошо согласуются с расчетами на основе теории Друде.

Л. Малкин

50623. **Измерение поглощения ультразвуковых волн в этилацетате по линии насыщения импульсным методом двойного фиксированного расстояния. Ноздрев В. Ф., Соболев В. Д.,** Докл. АН СССР, 1956, 111, № 4, 808—810

Импульсным методом двойного фиксированного расстояния (РЖХим, 1954, 23194, 1955, 1783) измерены коэф. поглощения (α) ультразвука по линии насыще-

ния на 7 частотах (ν) в интервале 5—15 *Мгц*. В области частот 5—9 *Мгц* α/ν^2 резко уменьшается, что связано с релаксацией объемной вязкости. Релаксация наблюдается при всех т-рах в интервале 160—210°, время релаксации в том же интервале т-р убывает от $2{,}65 \cdot 10^{-8}$ до $2{,}12 \cdot 10^{-18}$ сек., а соответственное изменение скорости звука возрастает от 0,08 до 0,1%. Энергия активации процесса, обусловливающего релаксацию, вычислена в предположении, что процесс происходит без изменения объема, ~1,824 *ккал/моль*.

Б. Кудрявцев

50624. Некоторые электрические свойства стекла при различных температурах. Долов М. А., Уч. зап. Кабардинск. гос. пед ин-т, 1956, вып. 10, 13—28

Методом, описанным в диссертации автора (Ленинградской гос. пед. ин-т, 1953), установлено, что существуют две области т-р, в которых результаты процесса прохождения электрич. тока сквозь стекло резко различны: 1) область 40—100° и 2) область формовки. В области 1 процесс прохождения тока состоит из образования объемного заряда и вызванного им сильного поля в прикатодном слое и возникновения интенсивного движения ионов в этом поле; поэтому предполагается, что наиболее интенсивное движение ионов происходит вблизи катода, а ток через основную массу стекла осуществляется электронами. В области 2) при полях 100 *в/см* ионные процессы и электролиз в основном происходят у анодного слоя; при полях 300 *в/см* ионные процессы наблюдаются как в прианодном слое (образование кварцевого слоя) так и у катода (выделение на катоде продуктов электролиза). В обеих областях закон Фарадея для электролиза в стекле при металлич. электродах не выполняется. Подбором температурных режимов и величины внешнего поля можно получить значительные отступления от закона Фарадея. Предполагается, что электролиз в стекле — вторичный процесс, происходящий в тех местах образца, где образуются сильные поля.

Л. Малкин

50625. Дальнейшие экспериментальные исследования диэлектрических потерь в различных стеклах при низких температурах. Волгер, Стевелс (Further experimental investigation of the dielectric losses of various glasses at low temperatures. Volger J., Stevels J. M.), Philips Res. Repts, 1956, **11**, № 6, 452—470 (англ.; рез. франц., нем.)

Изучались диэлектрич. потери в интервале т-р 14—300° К в стеклообразном кремнеземе, бинарных щелочноземельно и щелочно-силикатных стеклах, бинарных боратных стеклах, а также в силикатных стеклах сложного состава. Изучение велось на частоте 32 *кгц* (в некоторых случаях 1 *кгц* и 1,5 *Мгц*). Рассмотрено влияние термич. обработки стекла на диэлектрич. потери. Кривые $\mathrm{tg}\delta(T)$, полученные для образцов стекла одного и того же состава, но закаленных от различных т-р, различаются во всей области 14—300° К. Наоборот, стекла, отожженные от различных т-р, дают кривые $\mathrm{tg}\delta(T)$, существенно отличающиеся только в области выше 300° К. В отличие от кристаллич. кварца для стеклообразного кремнезема и других стекол не найдено влияния облучения протонами на диэлектрич. потери при низких т-рах. Выше 200° К для некоторых из облученных стекол наблюдается уменьшение величины $\mathrm{tg}\delta$. Диэлектрич. потери в стеклах и кристаллах классифицируются по механизму, обусловливающему эти потери.

В. Колесова

50626. Термо-э.д.с. в стекле. Долов М. А., Уч. зап. Кабардинск. гос. пед. ин-т, 1956, вып. 10, 29—35

Компенсационным методом с помощью чувствительного гальванометра и методом непосредственного измерения разности потенциалов электрометром наблюдалась термо-э.д.с. в цепи металл — натриевое стекло — металл. Знак термо-э.д.с. указывает на диффузию положительно заряженных частиц. С увеличением разности т-р термо-э.д.с. увеличивается: сначала линейно, а затем наблюдается стремление к насыщению. Величина термо-э.д.с. слабо уменьшается с ростом т-ры при постоянном градиенте т-ры и не зависит от предыстории образца.

Л. Малкин

50627. Микроскопические наблюдения античных стекол. Кох (Mikroskopische Beobachtungen an antiken Gläsern. Koch Carlo), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 140—144 (нем.)

Исследовались стекла, изготовленные ~2 в. н. э. Процесс расстекловывания (рекристаллизации) проявлялся на поверхности в 1) очень тонких «листочках» (аморфных, поскольку это можно видеть под микроскопом), 2) более толстых, также бесструктурных слоях, состоящих из отдельных тонких плоских параллельно расположенных пленок, 3) слоях с трещинами, аналогичными появляющимся при высыхании высокомолекулярных жидкостей. Внутри стекла наблюдались длинные ряды отложений, слегка напоминающих ячейки в пчелиных сотах и расположенные на одной прямой линии, иногда в 2 яруса. Встречались также большие по величине продолговатой формы или пузыристые отложения, содержащие частично блестящие ядра.

Л. Малкин

См также: Стекло 51963, 51967

ИЗОТОПЫ

Редакторы *В. И. Левин, В. В. Лосев, Г. А. Соколик*

50628. Влияние космических лучей на распределение изотопов на земле. Корф (The effects of cosmic rays on the terrestial isotope distribution. Korff Serge A.), Ann. N. Y. Acad. Sci., 1956, **67**, № 3, pp. 37—53 (англ.)

Рассмотрены возможные ядерные процессы в атмосфере и гидросфере земли под воздействием космич. излучения и дана колич. оценка их роли в происхождении существующих ныне изотопов. Обсуждаются вопросы, связанные с использованием T и He^3 для определения возраста различных объектов.

В. Васильев

50629. Некоторые верхние пределы распространенности изотопов. II. Ne, Cl и Ga. Керуин, Мак-Элчеран (Some upper limits of isotopic abundance. II: Ne, Cl, and Ca. Kerwin Larkin, McElcheran D. E.), Canad. J. Phys., 1956, **34**, № 12B, 1497 (англ.)

Установлены верхние пределы распространенности следующих изотопов (в %): $Ne^{18} < 0{,}05$; Ne^{19}, Ne^{23}, Ne^{21} и $Ne^{25} < 0{,}01$; Cl^{31}, Cl^{32}, Cl^{33} и $Cl^{34} < 0{,}02$; Cl^{36}, Cl^{38} и $Ga^{70} < 0{,}07$; Ga^{66}, Ga^{67}, Ga^{68}, Ga^{73} и $Ga^{74} < 0{,}04$; $Ga^{72} < 0{,}2$. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 33832.

В. Любимов

50630. Определение масс B^{10}, B^{11}, Na^{23}, K^{39} и K^{41} с помощью источника ионов, образующихся при электронном ударе. Либль, Эвальд (Massenbestimmung von ^{10}B, ^{11}B, ^{23}Na, ^{39}K und ^{41}K mit Hilfe einer Elektronenstoß-Ionenquelle. Liebl H., Ewald H.), Z. Naturforsch., 1956, **11a**, № 5, 406—410 (нем.)

Прецизионное измерение масс изотопов проводилось на масс-спектрографе с двойной фокусировкой ионного луча и автоматич. регулировкой ускоряющего напряжения. Измерены следующие дублеты масс (в мат. ед.): $B^{10}H—B^{11} = 11\,450 \pm 12$; $B^{11}H—C = 17\,139 \pm 7$; $B^{10}B^{11}H_2—Na^{23} = 48\,130 \pm 10$; $C_3H_3—K^{39} = 59762 \pm 20$; $C_3H_5—K^{41} = 77\,331 \pm 20$; за основу для расчетов были взяты ранее полученные значения: $H^1 = 1{,}008141 \pm \pm 0{,}000002$ ат. ед. и $C^{12} = 12{,}003807 \pm 0{,}000011$ ат. ед. (Ewald H., Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 293).

В. Любимов

50631. **Применение масс-спектрометров с неоднородным магнитным полем для определения масс атомов.** **Дубровин А. В., Балабина Г. В.,** Докл. АН СССР, 1955, **102**, № 4, 719—721

См. РЖФиз, 1956, 3566.

50632. **Открытие легкого изотопа рубидия. Шаминад, Кро, Грато, Пап** (Mise en evidence d'un isotope leger de rubidium. Chaminade R., Cros M., Gratot I., Le Pape M.), Nuclear Phys., 1956—1957, **2**, № 5, 634—639 (франц.; рез. англ.)

Путем бомбардировки Cu ядрами O, Ne, а также галлия ядрами N получен новый изотоп Rb, излучающий β^+-частицы, $T_{1/2}$ 24 ± 1 мин. и γ-лучи с энергией ~150 *кэв*. Массовый номер, вероятно, 79. В. Левин

50633. **Ядерная изомерия нечетных изотопов свинца. Стоккендаль, Мак-Донелл, Шморак, Бергстрём** (Nuclear isomerism in odd lead isotopes. Stockendal R., McDonell J. A., Schmorak M., Bergström I.), Arkiv fys., 1956, **11**, № 2, 165—188 (англ.)

Мишени из природного Pb облучали дейтонами 25 *Мэв* и протонами 40—100 *Мэв*. Bi отделяли осаждением Pd в виде хлорида и сорбировали на смоле Дауэкс-1. Накапливающиеся дочерние изотопы Pd отделяли элюированием 0,3 н. HCl. Измерены $T_{1/2}$ и спектры излучения: Pb^{199m} $T_{1/2} = 13 \pm 1$ мин., $E_\gamma = 410 \pm 30$ *кэв*; Pb^{201m} $T_{1/2} = 61 \pm 2$ сек., $E_\gamma = 629 \pm 1$ *кэв*; Pb^{203m} $T_{1/2} = 6{,}5 \pm 0{,}5$ сек., $E_\gamma = 825{,}2 \pm 0{,}5$ *кэв*. В. Левин

50634. **Исследование γ-излучения Br^{82} методом внешней конверсии. Хультберг, Хедгран** (Measurements of the gamma radiations from Br^{82} by the method of external conversion. Hultberg Sölve, Hedgran Arne), Arkiv fys., 1957, **11**, № 4, 369—377 (англ.)

При распаде Br^{82} обнаружены γ-переходы с энергиями (*Мэв*) и относительными интенсивностями: 554,1 ± 0,2 (80%), 618,7 ± 0,2 (50%), 698,4 ± 0,3 (33%), 776,9 ± 0,2 (100%), 827,6 ± 0,4 (30%), 1044,0 ± 0,2 (35%), 1317,1 ± 0,2 (32%), 1475,3 ± 0,4 (21%). Приведена схема распада Br^{82}. В. Левин

50635. **Теория разделения изотопов. Халлер** (Théorie de la séparation des isotopes. Haller P. de), Bull. techn. Suisse romande, 1956, **82**, № 22, 392—401 (франц.)

Обзор; изложена теория работы идеального каскада разделения изотопов и описаны различные методы разделения. В. Левин

50636. **Обогащение изотопов урана в противоточной газовой центрифуге. Грот, Нанн, Вельге** (Anreicherung der Uranisotope in einer Gegenstrom-Gaszentrifuge. Groth W., Nann E., Welge K. H.), Z. Naturforsch., 1957, **12a**, № 1, 81 (нем.)

Продолжено исследование (РЖХим, 1955, 25740; 1957, 22219) процесса разделения изотопов U^{235} и U^{238} в противоточной газовой центрифуге (ГЦ) в виде UF_6, который непрерывно нагнетался и откачивался через ось ротора и для устранения турбулентности был смешан с избытком H_2. Разделение увеличивалось с ростом градиента т-ры между верхней и нижней крышками ГЦ и достигало максимума при $\Delta T \sim 15$—20°, при давл. 19 торр за 12 мин. устанавливалось равновесное распределение изотопов U в ГЦ с коэф. разделения 1,190. В. Любимов

50637. **Коэффициенты разделения изотопов углерода при равновесии жидкость — пар для этилена, этана и метана. Ягодин Г. А., Уваров О. В., Жаворонков Н. М.,** Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 2, 384—387

Коэффициенты разделения (КР) определялись методом регеевской дистилляции. Исследуемое в-во испарялось при перемешивании в аппарате для равновесного испарения (РЖХим, 1957, 47298). Последняя порция (~1 *см*³) отбиралась для анализа. Время испарения 15 *см*³ в-ва ⩾ 4 час., причем испарение последнего 1 *см*³ ⩾ 1 часа. Исследуемые в-ва тщательно очищались низкотемпературной разгонкой и содержали примесей не более: C_2H_4 (I) $1 \cdot 10^{-3}$, C_2H_6 (II) $2 \cdot 10^{-7}$ и CH_4 (III) $2 \cdot 10^{-4}$%. Изотопный анализ CO_2, полученного сжиганием I, II и III на CuO, проводился на масс-спектрометре МС-1. Установлено, что КР I в интервале 120°—169,3° K меняется от 1,0014 ± 0,0003 до 1,0019 ± 0,0004; для II в интервале 130°—184,5° K КР уменьшается от 1,0022 ± 0,0003 до 1,0000 ± 0,0003 и для III в интервале 97,55—111,8° K от 1,0099 ± 0,0044 до 1,0070 ± 0,0005. В указанных интервалах т-р КР подчиняются эмпирич. ур-ниям: для I $\lg [P_{C_2^{12}H_4}/P_{C^{12}C^{13}H_4}] = 0{,}00127 - 0{,}0816/T$; для II $\lg [P_{C_2^{12}H_6}/P_{C^{12}C^{13}H_6}] = 0{,}3985/T - 0{,}00213$; для III $\lg [P_{C^{12}H_4}/P_{C^{13}H_4}] = 1{,}1938/T - 0{,}00782$. Высказано предположение, что и для других предельных углеводородов КР будет уменьшаться с возрастанием числа атомов C. А. Макаров

50638. **Изотопный эффект азота при дистилляции N_2O_4. Биган** (Nitrogen isotope effect in the distillation of N_2O_4. Begun G. M.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1279—1280 (англ.)

Изучалось разделение изотопов N^{14} и N^{15} в результате р-ции обмена между N_2O_4 (жидк.) и NO_2 (газ) в 30-тарелочной колпачковой колонне при атмосферном давлении и 21°. Изотопный анализ образцов проводился на масс-спектрометре в виде N_2 или NO_2. Установлено, что N^{14} концентрируется в газовой фазе, обогащенной NO_2; за 25 час. получен общий коэф. обогащения 1,078; коэф. однократного разделения 1,0038. В. Любимов

50639. **Фракционирование изотопов азота между NO и NO_2 и дискриминация масс при анализе массы NO_2. Биган, Мелтон** (Nitrogen isotopic fractionation between NO and NO_2 and mass discrimination in mass analysis of NO_2. Begun G. M., Melton C. E.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1292—1293 (англ.)

Смеси NO и NO_2, содержащие ~15% N^{15}, вводились в камеру масс-спектрометра при 23° и давл. 0,05—0,1 *мм* рт. ст., и измерялись отношения высот пиков масс 30 : 31 и 46 : 47. Константа равновесия р-ции $N^{15}O + N^{14}O_2 \rightleftarrows N^{14}O + N^{15}O_2$ равна 1,028 ± 0,002. Дискриминация масс азота лежит в пределах ошибок измерений: для трех образцов чистой NO_2 с разным содержанием N^{15} средняя величина отношения пиков 30 : 31, деленная на отношение пиков 46 : 47, оказалась равной 1,0003 ± 0,002. В. Любимов

50640. **Фракционирование изотопов в системе цианистый йод — цианид путем комбинированного процесса уравновешивания — осаждения. Дженкинс, Гаррис** (Isotopic fractionation in the system iodine cyanide/cyanide by a combined equilibration-precipitation process. Jenkins F. E., Harris G. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 276—277 (англ.)

Более подробное изложение опубликованной ранее работы (РЖХим, 1956, 28419). В. Любимов

50641. **Приготовление иттрия-90 без носителя при помощи хроматографии на бумаге. Киба, Охаси, Тада** (Preparation of carrier-free yttrium-90 by paper chromatography. Kiba Toshiyasu, Ohashi Shigeru, Tada Satoshi), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 7, 745—748 (англ.)

Y^{90} легко отделяется от Sr^{90} хроматографией на бумаге (РЖХим, 1956, 21899). Изменение конц-ии NH_4CNS от 6 до 18% не влияет на разделение. R_f равны для Y без носителя нулю и для Sr 0,7—0,8. Миним. время, требующееся для разделения, ~30 мин. В при-

сутствии носителя Y происходит распределение Y^{90} по хроматограмме, которое зависит от кол-ва носителя, времени промывки и, вероятно, связано с адсорбцией Y бумагой. Выделенный Y^{90} смывают с бумаги соляной к-той. Получен Y^{90} 99,9%-ной чистоты в течение 40 мин. В. Левин

50642. **Получение меченого резерпина методом отдачи ядер трития. Роуленд, Нумеров** (Radioactive labelling of reserpine by tritium recoil. Rowland F. S., Numerof Paul), Internat J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **1**, № 4, 246—248 (англ.; рез. франц., русск., нем.)

Меченый резерпин (I) получали по р-ции $Li^6(n,\alpha)H^3$ (РЖХим, 1956, 6336; 1957, 7413). Смесь Li_2CO_3 и I подвергалась облучению в течение 72 час. потоком $1{,}8 \cdot 10^{12}$ *нейтрон/см² сек*, затем обрабатывалась лед. CH_3COOH, I экстрагировался из р-ра хлороформом и подвергался 10-кратной перекристаллизации из CH_3OH. Уд. активность I составляла 225 000 *распад/мин мг*. Примерно 50% активности находится в ядре резерпиновой к-ты, меньшая часть — в цепи триметоксибензойной к-ты. Уд. активность I и доля трития, остающегося в I, зависят от ряда факторов (размеры частиц Li_2CO_3, продолжительность экспозиции и др.). Л. Сазонов

50643. **Изотопный анализ тетраметилсвинца. Бейт, Миллер, Калп** (Isotopic analysis of tetramethyllead. Bate G. L., Miller D. S., Kulp J. L.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 1, 84—88 (англ.)

Детально исследован метод изотопного анализа Pb в виде $Pb(CH_3)_4$. Хим. обработка образцов перед анализом описана ранее (РЖХим, 1955, 1986). Средняя воспроизводимость измерений каждого образца составила 0,6; 0,4; 0,4 и 0,2% соответственно для Pb^{204}, Pb^{206}, Pb^{207} и Pb^{208}. Спектры Pb^+ и $Pb(CH_3)_3^+$, полученные на двух масс-спектрометрах с различной конструкцией источников ионов, совпали в пределах ошибок измерений. Описана методика введения поправок на остаточные пики Hg^{204}, образование гидрида Pb, отщепление H в спектре $Pb(CH_3)_3^+$, влияние отношения $C^{13}:C^{12}$. В. Любимов

50644. **Прибор для непрерывного изотопного анализа смесей водорода и дейтерия. Сильвестри, Адорни** (An apparatus for continuous isotopic analysis of hydrogen-deuterium mixtures. Silvestri M., Adorni N.), Nuovo cimento, 1956, **4**, № 6, 1610—1612 (англ.)

Экспериментально проверен метод изотопного анализа смесей, H_2 и D_2, основанный на измерении теплопроводности (РЖХим, 1957, 26056). Прибор был откалиброван до конц-ии 5% [D]/[D] + [H]. Точность измерения $1 \cdot 10^{-4}$ [D]/([D] + [H]) в интервале конц-ий 0—3% при условии, что колебания входного напряжения менее ± 5 *мв*, колебания т-ры в термостате менее ± 0,4° и различие в скоростях потока газов менее ± 2%. Изменения в атмосферном давлении на ± 7 *мм* рт. ст. заметно не влияют на результаты анализа. И. Кувшинников

50645. **Применение паральдегида для введения больших количеств меченого углерода в жидкий сцинтиллятор. Леже, Пиша** (Utilisation du paraldéhyde pour incorporer de grandes guantités de carbone marqué dans un scintillateur liquide. Leger Concèle, Pichat Louis), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 2, 190—192 (франц.)

Исследовано применение паральдегида (I) в качестве соединения, предназначенного для введения радиоуглерода в жидкий сцинтиллятор (С). I имеет следующие преимущества: его легко синтезировать, исходя из $BaCO_3$; он не гидролизуется на воздухе и его применение позволяет вводить в С 6 меченых атомов углерода в молекуле. Измерены максим. амплитуды импульсов от Cs^{137} при разных конц-иях I в С (р-рителем служили ксилол или смесь ксилол + 300 *г/л* нафталина; С — дифенил-2,5-оксазол (3 *г/л*)). Показано, что в присутствии I в кол-ве, отвечающем 8 *г* углерода на 20 *мл* р-ра С, можно получить импульсы с амплитудами, равными 50% от максим. В. Левин

50646. **Химические эффекты реакции (γ, *n*). Мурин А. Н., Нефедов В. Д., Барановский В. И., Попов Д. К.**, Успехи химии, 1957, **26**, № 2, 164—175

Обзор. Библ. 83 назв. В. Ш.

50647. **Поставщики меченых соединений** (Labeled-compound suppliers.), Nucleonics, 1955, **13**, № 12, 80—84 (англ.)

Справочная таблица, содержащая перечень ряда хим. соединений, меченных различными радиоизотопами и стабильными изотопами H^2, C^{13}, N^{15} с указанием фирмы-поставщика (из числа американских и канадских фирм) и цены за 1 *мкюри*. Для стабильных изотопов указаны также некоторые другие данные. В таблице не отражены поставки радиоизотопов Окриджской национальной лабораторией. В. Левин

См. также: Получение 50377. Радиоактивн. св-ва 50370, 50372—50374. Изотопные эффекты 50598, 50751, 51119. Изотопный обмен 50749, 50768, 50769; 16184Бх, 16210Бх, 16253Бх. Применения в исслед. кинетики и механизма р-ций: строение хим. соединений 50750; в физ. процессах 50362, 50736; в биохимии 16082Бх, 16083Бх, 16217Бх, 16283Бх, 16324Бх, 16330Бх, 16331Бх, 16409Бх, 16419Бх, 16432Бх, 16459Бх, 16542Бх, 16595Бх, 16625Бх, 16662Бх, 16681Бх, 16689Бх, 16702Бх, 16709Бх, 16722—16725Бх, 16727Бх, 16731Бх, 16733—16735Бх, 16746Бх, 16752Бх, 16765Бх, 16766Бх, 16772Бх, 16773Бх, 16776Бх, 16777Бх, 16782Бх, 16792Бх, 16794Бх, 16799Бх, 16813—16815Бх, 16822Бх, 16825Бх, 16836Бх, 16837Бх, 16840Бх, 16863Бх, 16900Бх, 16904Бх, 16919Бх, 16933Бх, 16975Бх, 17055Бх, 17101Бх, 17274Бх; в пром-сти 51735, 51736, 52100, 53225, 53541—53543. Изотопы в геохимии 51083. Защита от излучений 51684. Радиационные лаборатории и оборудование 51679, 51681—51684, 53564

ТЕРМОДИНАМИКА. ТЕРМОХИМИЯ. РАВНОВЕСИЯ. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Редактор *В. А. Соколов*

50648. **Теория необратимых процессов. Оно** (不可逆過程の理論. 小野周), 日本物理學會誌, Нихон буцури гаккайси, Proc. Phys. Soc., Japan, 1955, **10**, № 7, 225—234 (японск.)

Обзор. Библ. 56 назв. О. Гайсинская

50649. **О стабильности химического равновесия. Версхаффелт** (Sur la stabilité de l'équilibre chimique. Verschaffelt J. E.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1954, **40**, № 9, 888—895 (франц.)

Показано, отчасти исходя из кинетич. соображений, что хим. равновесие стабильно, если сродство меняет знак при переходе системы через состояние, соответствующее равновесию; если же при переходе через некоторое состояние у системы, в которой идет хим. р-ция, сродство хотя и обращается в нуль, но не меняет свой знак, то это состояние, хотя и является хим. равновесием, но это равновесие не стабильно. В. Аносов

50650. **О термодинамике разбавленных растворов. Случай двух компонентов в одной фазе при постоянных температуре и давлении. Попов** (Sur la thermodynamique des solutions déliées. Cas de deux composantes en une phase, la température et la pression restant constantes. Popoff Kyrille), C. r. Acad. sci., 1955, **240**, № 7, 735—737 (франц.)

Применение ур-ний, выведенных автором (РЖХим, 1956, 3363; 3364; 9290), на примере термодинамич. процесса в водн. р-ре уксусной к-ты при постоянных т-ре и давлении. В. Аносов

50651. **Основания термодинамики. Ландсберг** (Foundations of thermodynamics. Landsberg P. T.), Revs Mod. Phys., 1956, 28, № 4, 363—392 (англ.)

Развитие аксиоматического подхода (Born M., Physik Z., 1921, 22, 218, 249, 282; Carathéodory C., Math. Ann. 1909, 67, 355; Sitzber. preuss. Akad. Wiss., 1925, p. 39) в направлении формулирования основных понятий, принципов и доказательств термодинамики в терминах теоретико-множественной топологии. Д. Бочвар

50652. **Метод вычисления спектральной плотности собственных колебаний кристаллической решетки. Перетти** (Méthode de calcul de la densité spectrale des fréquences propres de vibration d'un réseau cristallin. Peretti Jean), C. r. Acad. sci., 1955, 241, № 5, 461—463 (франц.)

50653. **К методам графического определения теплоемкостей органических соединений. Маслов П. Г., Маслов Ю.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2444—2450

В развитие ранее описанного графич. метода определения теплоемкости органич. соединений в гомологич. рядах (РЖХим, 1956, 53870) описывается способ расчета теплоемкостей, позволяющий найти значения C_p^0 для низших членов ряда. Для этого основной график дополнен двумя другими, на которых в интервале 298—1000° К представлены кривые поправок к C_p^0 для низших *н*-алканов, 1-алкенов, 1-алкинов, жирных спиртов, альдегидов, к-т и их эфиров. Рассмотрены примеры применения описанного метода. Отмечена его применимость для других гомологич. рядов и других свойств. М. Карапетьянц

50654. **Вычисление термодинамических функций двухатомных идеальных газов, молекулы которых находятся в $^2\Pi$-состоянии. I. Хачкурузов Г. А., Броунштейн Б. И.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2412—2423

Выведены ф-лы для вычисления по спектральным данным термодинамич. свойств двухатомных идеальных газов для всех возможных $^2\Pi$-состояний. Наряду с ф-лами для расчета статистич. сумм по вращательно-колебательным состояниям, в которых сохранено суммирование только по колебательным уровням энергии, выведены более простые, но менее точные ф-лы, в которых полностью исключено непосредственное суммирование по энергетич. уровням молекулы. М. Карапетьянц

50655. **Приближенный метод расчета зависимости температуры кипения от давления в гомологических рядах. Карапетьянц М. Х.**, Тр. Моск. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 23, 3—12

Один из описанных методов сравнительного расчета различных свойств (РЖХим, 1954, 19578; 1956, 38946) рассмотрен на примере т-р кипения органич. в-в. Предложено приближенное ур-ние $t_{II} \approx At_I + B$, в котором t_I и t_{II} — т-ры кипения соответственно соединений I и II гомологич. рядов при $P = \text{const}$. Это ур-ние рассмотрено на примере 2-, 3-метилалканов, 2,2-, 2,3-диметилалканов, *н*-моноалкилциклопентанов, 1-алкенов, *н*-моноалкилбензолов, а также *н*-силанов, *н*-германов и гидридов олова. В качестве аргумента в первом приближении принималась т-ра кипения соответствующего по числу атомов углерода *н*-алкана. На примере т-р кипения отмечена взаимосвязь между различными методами сравнительного расчета. М. Карапетьянц

50656. **О связи между точками плавления и числом атомов углерода в ряде высших нормальных парафинов. Неницеску, Цицейка** (Despre o relaţie între punctele de topire şi numărul de atomi de carbon în seria parafinelor normale superioare. Neniţescu Costin D., Ţiţeica Şerban), Studii şi cercetări de chim., 1956, 4, № 1-2, 65—67 (рум.; рез. русск., франц.)

Установлена связь между точками плавления и числом атомов углерода в ряде высших нормальных парафинов, выраженная с помощью эмпирич. ур-ния. Ур-ние применимо и к высокомолекулярным парафинам. Резюме авторов

50657. **Взаимосвязь между физико-химическими константами элементов. Герцрикен** (Взаємозв'язок поміж фізико-хімічними константами елементів. Герцрікен С. Д.), Наук. зап. Київськ. ун-т, 1956, 15, № 5, 107—114 (укр.; рез. русск.)

Различные физ.-хим. константы элементов, как-то энтропия плавления L/T (пл.), энтропия кипения H_k/T_k и др. (L-теплота плавления, H_k — теплота испарения, отнесенные к *г-атому* при т-ре кипения T_k), являются приблизительно постоянными в пределах каждой подгруппы периодич. системы элементов. Резюме автора

50658. **Химия соединений переменного состава. II. Энергия решеток окислов элементов дополнительных подгрупп. III. Соединения переменного состава и периодический закон. Ария С. М., Вольф Э., Гроссманн Г.**, Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2097—2102; 2102—2106

II. На основании известной зависимости параметра решетки Fe_xO, $x < 1$, от состава (Jette, Foote, J. Chem. Phys., 1933, 1, 1) и в предположении статистически беспорядочного размещения в решетке ионов Fe^{3+} и свободных позиций вычислены энергии решеток, составляющие для $x = 1$, 0,9466 и 0,9113 соответственно 930,8; 937,7 и 942 *ккал/г-атом* O. Рассчитанные из них с помощью кругового процесса энтальпии образования равны 68,1; 43,7 и 26,0 *ккал/г-атом* O и отличаются от величин, определенных экспериментально (Сообщение I, РЖХим, 1954, 44416); это объяснено упорядоченным расположением в решетке свободных позиций и ионов Fe^{3+}. Показано, что в системах Fe—O, Ti—O и W—O энтальпии образования промежуточных окислов и механич. смесей двух крайних окислов того же состава практически равны. Исключение составляет Fe_3O_4, где предполагается наличие атомных связей в решетке. Исходя из близости энтальпий образования промежуточных окислов и смесей, авторы предполагают, что в решетках промежуточных окислов содержатся элементы структуры обоих крайних окислов.

III. Рассмотрены величины областей гомогенности (ОГ) для бинарных соединений металл — неметалл (исключая интерметаллич. соединения). ОГ наблюдаются только у соединений элементов дополнительных подгрупп. Приведены величины ОГ для соединений элементов первой вставной декады (Ti — Ni) с O, S, Se и Te; Mn не образует соединений переменного состава в связи с особенностями строения электронной оболочки, имеющей наполовину завершенный *d*-уровень. Бинарные соединения переменного состава рассматриваются как твердые р-ры одних соединений (хотя бы и не существующих в свободном состоянии) в других. Установлено эмпирич. правило: широкие ОГ в системах металл — неметалл существуют, если энтальпии образования на 1 *г-атом* неметалла (изонеметаллы) изменяются незначительно. В. Колесов

50659. **Вклад ядерного спина в термодинамические свойства йода, брома и хлора при низких температурах. Доджен, Рагл** (Nuclear spin contribution

to the low temperature thermodynamic properties of iodine, bromine and chlorine. Dodgen H. W., Ragle J. L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 7, 909—910 (англ.)

Благодаря взаимодействию квадрупольных моментов ядер с электрич. полем валентных электронов в твердых в-вах вырождение ядерных спиновых уровней энергий оказывается частично снятым, и, следовательно, ядерные спины могут влиять на значения термодинамич. функций при соответствующих низких т-рах. По эксперим. значениям частот ядерного квадрупольного резонанса в твердых J_2, Br_2 и Cl_2 (Pound R. V., Phys, Rev., 1951, **82**, 343; Dehmelt H. G., Z. Phys., 1951, **130**, 480; Livingston R., J. Chem. Phys., 1951 **19**, 803) подсчитана теплоемкость C_v, обусловленная переходами между ядерными уровнями энергии. Максимум C_v, равный 1,7—2,0 *кал/моль град*, лежит при $10^{-3°}$ K в случае Cl_2 и $\sim 10^{-2°}$ K в случае Br_2 и J_2.
Т. Бирштейн

50660. Термодинамические функции алкилнафталинов от 298 до 1500° K. Миллиган, Беккер, Пицер (Thermodynamic functions of alkylnaphthalenes from 298 to 1500° K. Milligan Douphus E., Becker Edwin D., Pitzer Kenneth S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2707—2711 (англ.)

На основе известных термодинамич. функций нафталина, алканов и алкилбензолов методом инкрементов (Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons. 1953. Carnegie Press, Pittsburg) вычислены и табулированы значения C_p^0, S^0, $(H^0 - H_0^0)/T$ и $-(F^0 - H_0^0)/T$ при 298,16° K и в интервале 300—1500° K (шаг 100°) для 22 алкилнафталинов в состоянии идеального газа (1- и 2-алкилнафталины с алкилами CH_3, C_2H_5, *н*-C_3H_8, *н*-C_4H_{10} и *н*-C_5H_{12}; все диметилнафталины, кроме 1,8-, а также 2-метил-3-этил-, 2-метил-6-этил и 2-метил-7-этилнафталины). Введены поправки на потенциальные барьеры вращения алкильных групп, вычисленные с использованием эксперим. данных по теплоемкостям и давлению паров 1- и 2-метилнафталинов и составляющие соответственно $\sim$3,8 и $\sim$ 2,3 *ккал/моль*.
В. Колесов

50661. Теплоты образования боридов некоторых переходных металлов. Самсонов Г. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 9, 2057—2060

Табулированы и представлены графич. теплоты образования ΔH карбидов, боридов и нитридов некоторых переходных металлов IV—VI групп периодической системы элементов. Величины ΔH рассмотренных соединений определяются распределением электронной конц-ии в их кристаллич. решетках. Для боридов произведено сопоставление значений ΔH на основании вычислений, тензиметрич. измерений и исследований продуктов взаимодействия с азотом и углеродом. В числе других приведены значения ΔH (*ккал/моль*) для ZrB_2 (63,1) и CrB_2 (19,0).
М. Карапетьянц

50662. Термодинамические расчеты для системы Mo — C — H. Кемптер (Thermodynamic calculations for the Mo — C — H system. Kempter Charles P.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6209—6210 (англ.)

Указано, что для значений ΔF_{950}^0 °K р-ций $Mo_3C + CH_4 = 2MoC + 2H_2$ (1), Mo = C(β-графит) = MoC (2), $MoC + Mo = Mo_2C$ (3) и $2MoC = Mo_2C + C$ (4) вместо значений, найденных ранее (Browing, Emmett, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 4773), следует рекомендовать: —2043 (1), —3798 (2), —5064 (3) и —1267 (4) *кал/моль*.
М. Карапетьянц

50663. III. Таблицы для непосредственного вычисления констант равновесия химических систем. Мора (III. Tables pour le calcul direct des constantes d'équilibre des systèmes chimiques. Mauras Henri), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1642—1646 (франц.)

На основании данных, приведенных в сводке Бюро Стандартов (Solected values of properties of hydrocarbons, 1947), в интервале 400—1400° K, а для некоторых в-в в интервале 409—1000° K (шаг 200°) вычислены и табулированы значения функции $F_T = -[(\Delta H_f)_{298,16} + \int_{298,16}^{T} cpdT]/4,575\,T + S_T/4,575$ (Часть II. РЖХим, 1957, 37081) для 52 алканов, 43 алкенов алкинов, бензола и 26 его производных, а также для O_2, H_2, H_2O, C, CO и CO_2. Рассмотрены примеры применения таблиц.
М. Карапетьянц

50664. Константы равновесий реакций образования гексакарбонилов хрома, молибдена и вольфрама. Герасимов Я. И., Шарифов К. А., АзәрбССР элмләр Акад. хәбәрләри. Изв. АН АзербССР, 1956, № 10, 29—39 (рез. азерб.)

Видоизмененным методом Киреева сравнительного расчета энтропий вычислены $S^0_{298,16}$ для $Cr(CO)_6$ (**I**) и $W(CO)_6$ (**II**), соответственно равные 77,0±3 и 79,3±3 энтр. ед. С применением значений ΔH р-ций и теплоемкостей вычислены константы равновесия р-ций образования твердых и газообразных **I**, **II** и $Mo(CO)_6$ (**III**) при 25—100°; величины $-\Delta F^0$ образования **I**, **II** и **III** из элементов соответственно равны 222,7 ± 1,3, 200,20± 1,3 и 212,75 ± 0,53 *кал/моль*. Экстраполяция вычисленных констант равновесия показывает, что неудача попыток Монда с сотрудниками (Mond и др., J. Chem. Soc., 1910, **97**, 808) получить **II** действием CO на W при 450° и 500 *атм* объясняется тем, что эти условия термодинамически неблагоприятны для синтеза.
И. Рысс

50665. Усовершенствованная диаграмма для определения равновесной конверсии из константы равновесия. Кубота, Морикава (化學平衡恒數より平衡反應率を求める線圖の改良, 久保田宏, 森川清), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, **20**, № 5, 248—250 (японск.; рез. англ.)

Приведена диаграмма для нахождения равновесной конверсии из константы равновесия, более удобная, чем предложенная ранее (РЖХим, 1955, 48048). Типы р-ций классифицированы на несколько групп, имеющих постоянное отношение молей реагирующих в-в к продуктам р-ции в стехиометрич. ур-ниях. Результаты представлены также в таблице.
А. Золотаревский

50666. Нужны ли еще данные о H_2S? Гофман, Уибер (Need more data on H_2S? Hoffman Dwight S., Weber James H.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 3, 213—215 (англ.)

В виде таблиц и графиков представлены для H_2S летучесть, отнесенная к стандартному состоянию жидкости (f) и пара (f_v), а также константа равновесия испарения $K = f_L/f_v$ от 60 до +100° и до давл. 70 *атм*.
Ю. Вырский

50667. Исследования в области низких температур. XV. Об электронной теплоемкости металлов. Клузиус, Бюлер. XVI. Атомная и электронная теплоемкость тантала между 10 и 273° K. Клузиус, Лоза (Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XV. Zum Nachweis der Elektronenwärme in Metallen. Clusius Klaus, Bühler Hans Heinrich. XVI. Die Atom- und Elektronenwärme des Tantals zwischen 10° und 273° K. Glusius Klaus, Losa Celso Gutierrez), Z. Naturforsch., 1955, **10a**, № 12, 930—938; 939—943 (нем.)

XV. Анализируется обычно считающееся справедливым для низких т-р соотношение $C_v = C$(реш.) +

$+ C$(эл.) = 464,5 $[T/\Theta^*$(реш.)$]^3 + \gamma T$, где C_v — теплоемкость металла (решеточная и электронная), Θ^*(реш.) — дебаевская характеристич. т-ра для решетки без электронов в T^3-области, γ-параметр, определяющий вклад электронов в теплоемкость. Показывается, что величина γ может быть разумным образом введена также и для средних т-р, при которых решеточная теплоемкость снизу приближается к значению 3 *кал/г-атом*, соответствующему равномерному распределению. Эта область названа областью равномерного распределения. В области равномерного распределения для всех металлов, как показано, существует для наблюдаемых значений C_v более или менее резко выраженное падение Θ с ростом т-ры; это указывает на появление дополнительной теплоемкости. Если исправить наблюдаемое значение C_v на электронную теплоемкость и найти для чистой решеточной теплоемкости соответствующую Θ(реш.), то последняя стремится к постоянной с ростом т-ры. В области равномерного распределения Θ(реш.), вообще говоря, отличается от Θ(реш.), найденно для T^3-области низких т-р. Функция Дебая весьма чувствительна к незначительной аддитивной электронной теплоемкости как в области T^3, так и в области равномерного распределения. Величина γ для сравнительно высоких т-р выражена в аналитич. форме. Обсуждается на ряде примеров связь изложенных соображений с наблюдениями. Е. Бабенков

XVI. Теплоемкость C_v тантала (менее 1% Nb и 0,2% W, следы Fe; образец весом 250 *г*) измерена между 10 и 273° К. Энтропия при 25° С равна 9,90 энтр. ед. Ниже 19° К можно представить C_p как сумму теплоемкости решетки C(реш.) и электронной теплоемкости C(эл.): $C_p = C_v = C$(реш.) $+ C$(эл.) $= 464{,}5\ (T/228)^3 + 8{,}1 \cdot 10^{-4}\ T$. Хотя C(эл.) имеет большую величину, характерную для переходных металлов, однако полученное значение меньше, чем это следует из измерений других авторов при гелиевых т-рах. Дебаевская характеристич. т-ра Θ исчезает при $T_0 = 270°$ К и по этой т-ре T_0 рассчитано значение γ, равное $7{,}6 \cdot 10^{-4}$ *кал/г-атом град.* Показано, что характеристич. т-ра Θ(реш.) для чистой C(реш.) равной $C_v - \gamma T$, где $\gamma = 7{,}6 \cdot 10^{-4}$, не обладает значительной температурной зависимостью. В пределах между 10 и 18° К C(эл.) $= 8{,}1 \cdot 10^{-4}\ T$, а между 50 и 270° К C(эл.) $= 7{,}6 \cdot 10^{-4}\ T$. Часть XIV см. РЖХим, 1957, 11131. Г. Бабкин

50668. Теплоемкость диспрозия от 15 до 300° К. Гриффел, Скочдопол, Спеддинг (Heat capacity of dysprosium from 15 to 300°K. Griffel Maurice, Skochdopole R. E., Spedding F. H.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 1, 75—79 (англ.)

Измерена теплоемкость Dy (Si, Mg, Fe, Ca $<$ 0,03%; Y $<$ 0,1%, Ta $\sim$ 0,6%) в области 15—300° К. Вблизи 15° К $C_p \approx 1{,}78 \cdot 10^{-4}\ T^3$. Вычислены значения S^0, $(H^0 - H_0^0)/T$ и $-(F^0 - H_0^0)/T$, $S^0_{298,16} = 17{,}868 \pm 0{,}12$ энтр. ед. В температурном ходе C_p имеется 2 острых пика — небольшой при 83,5° К и значительный при 174° К; второй пик полностью воспроизводим, в первом же обнаружен гистерезис: соответствующее изменение энтропии тем больше, чем ниже было предварительное охлаждение. В обоих случаях не было никаких указаний на наличие фазового превращения, что согласуется с результатами рентгеноструктурных исследований (РЖХим, 1955, 20627). Однако т-ры максимума C_p близки к т-рам, при которых ранее были отмечены резкие изменения других свойств. Так, при $\sim$ 174° К известны излом кривой магнитной восприимчивости, заметное уменьшение коэф. теплового расширения, изменение температурного коэф. электросопротивления, максимум коэф. Холла. Нижний пик близок к т-ре 85° К, ниже которой Dy спонтанно намагничивается. Полагая, что $C_p = C_q + C_m + C_e + \delta c$ (C_q — вклад колебаний решетки, C_m и C_e — магнитная и электронная компоненты, δc — поправка на расширение), авторы вычисляют соответствующие значения энтропии и для S_m находят (при 300° К) 5,56 энтр. ед., что согласуется со значением вычисляемым в предположении, что атомы в металле находятся в спектроскопич. состоянии $^6H_{15/2}$ (т. е. в том же, как и свободный ион Dy^{3+}), и равным $R \ln(2J+1) = 5{,}51$ энтр. ед. Приводится таблица и график температурного хода S_m; до $\sim 180°$ К S_m растет линейно, а выше 180° К почти не меняется. В. Урбах

50669. Термодинамические свойства диметила кадмия: теплоемкость от 14 до 291° К, теплоты превращения, плавления и испарения, давление пара по 296° К и энтропия идеального газа. Ли (The thermodynamic properties of cadmium dimethyl: heat capacities from 14 to 291° K., heats of transition, fusion and vaporization, vapor pressure up to 296° K. and the entropy of ideal gas. Li James C. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 6, 1081—1083 (англ.)

Найдены термодинамич. свойства $Cd(CH_3)_2$; чистота образца более 99,99%. Программа и методика измерений, обработка результатов и вычислений те же, что и в предыдущей работе (РЖХим, 1957, 26075). Теплоемкость измерена в интервале 14—291° К. Давление пара измерено в интервале 270—296° К, $\lg p$ (*см*) $= 24{,}6096 - (2759/T) - 6 \lg T$. Теплоты превращения (при 254,35° К), плавления (270,48±0,05° К) и испарения (при 291,5° К) равны соответственно 363,5±0,5, 1873±1 и 9153±30 *кал/моль*. Стандартная энтропия при 298,16° К равна 48,25±0,10 энтр. ед. для жидкости и 72,40±0,20 энтр. ед. для газа. Вклад в энтропию колебаний 8,758 энтр. ед. (298,16° К), произведение моментов инерции $6{,}929 \cdot 10^{-115}$ *г³ см⁶* (приняты расстояния С—С 2,15 А, С—Н 1,10 А), вклад трансляций и внешних вращений 60,662 энтр. ед. Отсюда вклад внутреннего вращения 2,98±0,20 энтр. ед., что при приведенном моменте инерции $2{,}70 \cdot 10^{-40}$ *г·см²* приводит к заключению, что высота потенциального барьера равна нулю. Ввиду недостаточной надежности имеющихся спектроскопич. данных, расчет термодинамич. функций не производился. В. Урбах

50670. Термические и магнитные свойства двойного сульфата железа и метиламмония. Кук, Мейер, Вулф (Thermal and magnetic properties of ferric methylammonium sulphate. Cooke A. H., Meyer H., Wolf W. P.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A237**, № 1210, 404—412 (англ.)

Измерены теплоемкость и магнитная восприимчивость (χ) $Fe(NH_3CH_3)(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (I) при т-рах 0,17—20° К. Вследствие штарковского расщепления основного состояния $^6S_{5/2}$ иона Fe^{3+} электрич. полем кристаллич. решетки на 3 уровня, I имеет аномалию магнитной теплоемкости, которую можно рассчитать, так как расстояния между уровнями известны из спектра парамагнитного резонанса I, измеренного ранее (РЖХим, 1955, 11142). Расчет дает $C/R = 0{,}45/T^2$. Магнитная часть теплоемкости измерена между 1,05 и 4,2° К методом парамагнитной релаксации и хорошо совпадает с результатами расчета. Теплоемкость решетки $C_L = 4{,}7 \cdot 10^{-4} T^3 \cdot R$ и ниже 2° К пренебрежимо мала по сравнению с магнитной теплоемкостью. Максимум теплоемкости 1,1 *кал/моль* при 0,33° К. χ измерена ниже 1° К с применением двойного нитрата Се и Mg в качестве термометрич. в-ва. Из измерений χ между 1,2 и 4,2° К находится постоянная закона Кюри $\lambda = \chi T$, которая при измерениях ниже

1° K служит для определения магнитной т-ры $T^* = \lambda/\chi$. χ ниже 1° K несколько отличается от расчетных данных, что можно отнести за счет неучтенного магнитного дипольного взаимодействия. Результаты измерений показывают, что I можно применять для магнитного охлаждения до 0,2° K вместо дорогостоящего сульфата Gd, у которого магнитная теплоемкость $C = 0{,}37\ R/T^2$. А. Лихтер

50671. Энтропия криптона, адсорбированного на двуокиси титана (анатазе). Пейс, Берг, Сиберт (Entropy of krypton adsorbed on titanium dioxide (anatase). Pace E. L., Berg W. T., Siebert A. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 8, 1531—1533 (англ.)

При 12—140° K измерены теплоемкости, изотермы и теплоты адсорбции Kr, адсорбированного на активированном при 185° C в вакууме в течение 3 суток анатазе. Из полученных данных вычислена энтропия Kr при 0° K для различных степеней заполнения поверхности. Сделан вывод, что между поверхностью TiO_2 и адсорбированным Kr термодинамич. равновесие не достигается, в противоположность Ne (РЖХим, 1956, 32146). Из эксперим. результатов и теоретич. соображений следует, что бо́льшая часть беспорядка, существующего в системе Kr — TiO_2 при 50° K, сохраняется и при более низких т-рах. Ю. Третьяков

50672. Определение термодинамических свойств жидкого 3-метилтиофена ультразвуковым методом. Кемпбелл (A determination of thermodynamic properties of liquid 3-methylthiophene by the ultrasonic method. Campbell George M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1147—1148 (англ.)

Определена интерферометрич. методом скорость звука в 3-метилтиофене (I) и плотность I от —10 до 50° с интервалами в 5°. Скорость звука в этих пределах т-р изменяется линейно с т-рой. На основе полученных данных и ранее опубликованных значений C_p (РЖХим, 1954, 46108) с помощью ур-ний, применявшихся ранее (РЖХим, 1957, 33874), были вычислены и представлены в таблице изотермич. сжимаемость, адиабатич. сжимаемость, коэф. расширения и C_v жидкого I. Ю. Вырский

50673. Определение теплоемкости сурьмы и магния методом кривых охлаждения. Шульга (Визначення теплоємкості сурми і магнію методом кривих охолодження. Шульга М. С.), Наук. зап. Чернівецьк. ун-т, 1956, **19**, 37—44 (укр.; рез. русск.)

С целью проверки метода, методом кривых охлаждения определена теплоемкость (*C*) Sb и Mg в области 100—400°. *C* спрессованных порошков Sb и Mg отличается от табличных данных значительно больше, чем *C* сплошных образцов. Из резюме автора

50674. Экспериментальное исследование физических свойств паров силикона. Соколов С. Н., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2734—2739

Измерены теплоемкость паров C_p в интервале 205,8—270,8° (методом проточного калориметра) и давление паров (*p*) силикона (I) (этилополиксилоксановая жидкость) при разных т-рах; исследованному I соответствует ф-ла $[(C_2H_5)_2SiO]_{3-4}$, структура разветвленная; нормальная т. кип. равна 282°, т. зам. —70°, мол. в. 360, кинематич. вязкость при 20° 10 *сст*, плотность при 20° 0,9623. Приведены подробная схема установки и методика измерений. Поправки к C_p на неидеальность невелики; для состояния идеального газа $C_p{}^\circ = -0{,}2545+0{,}151\cdot10^{-2}\ T - 229/T^2$, $\lg p\,(мм) = 7{,}185-2198/T-43$ при 106,1—292,4°. Теплота испарения $L = 10040\ T^2/(T-43)^2$ *ккал/моль*. Исследована термич. стойкость I; найдено, что при 300° и 1000 *мм* рт. ст. давление продуктов разложения составляет ~ 2% от общего давления паров. С. Бык

50675. Термодинамические свойства системы натрий — кадмий. Алабышев А. Ф., Морачевский А. Г., Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 2, 369—371

Из измерений э. д. с. цепи Na/электролит с ионами Na^+/сплав Cd и Na при т-рах 425 и 475°, выполненных описанным ранее методом (Hauffe K., Z. Elektrochem., 1940, **46**, 348), вычислены термодинамич. функции сплавов. Для некоторых сплавов найдена линейная зависимость э. д. с. от т-ры в интервале 425—575°. Ход изотерм активности соответствует диаграмме состояния системы, где в области, богатой Na, существует тенденция к расслаиванию (положительные отклонения от закона Рауля), а в области, богатой Cd, образуются интерметаллич. соединения $NaCd_2$, $NaCd_6$ (отрицательные отклонения изотерм активности от закона Рауля). Данные авторов не позволяют отнести сплавы Na-Cd к числу «регулярных» р-ров. Максим. теплота смешения $\Delta H = 1070$ *кал* при 26% Na. Ю. Любитов

50676. О теплотах образования в бинарных системах с металлическим характером связей. Голутвин Ю. М., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 11, 2607—2609

Для соединений с металлич. характером связей обнаружена линейная зависимость теплоты образования из одноатомных газообразных элементов от общего числа валентных электронов. Для атомов переходных элементов наряду с *s* — электронами учитывались *d*-электроны достраивающегося подуровня. Автор считает, что необходимость учета *d*-электронов показывает их участие в образовании металлич. связей. Ю. Любитов

50677. О теплотах образования силицидов титана. Голутвин Ю. М., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 10, 2251—2259 (рез. англ.)

Определены теплоты сгорания $TiSi_2$ (I), TiSi (II), Ti_5Si_3 (III), Si (IV) и Ti методом сожжения в бомбе. Вспомогательное в-во (вата) укладывалось тонкими слоями, которые пересыпались исследуемым в-вом. Спец. опытами определялась полнота сгорания (в %). Теплоты сгорания IV и I оказались зависящими от полноты сгорания, поэтому была сделана экстраполяция к 100%. Теплоты образования силицидов из Ti (крист.) и IV (крист.) ΔH°_{298} (*ккал/моль*) для I, II и III соответственно равны —42,9±4,5; —39,2±3,0; —147±12. А. Корнилов

50678. Энтальпия образования закиси титана как функция ее состава в пределах области гомогенности. Морозова М. П., Вольф Э., Ария С. М., Вестн. Ленингр. ун-та, 1956, № 22, 91—96

В ранее описанном калориметре (Magnus, Z. phys. Chem., 1951, **196**, 379) измерены теплоты сгорания Ti и TiO_x в интервале значений *x* от 0,871 до 1,5020 (11 составов). Препараты приготовлялись путем спекания в вакууме при 1200—1300° гидрида и двуокиси титана. Сжигание производилось под давлением кислорода в 35 $кГ/см^2$. Вычислены значения теплоты образования соответствующих окислов и установлено, что она в области гомогенности выражается линейной функцией состава с изломом в точке $TiO_{1,000}$. Рассматриваются причины этого обстоятельства и указывается, что оно находится в соответствии с общими положениями, развиваемыми А. В. Сторонкиным (РЖХим, 1957, 29914). Указано, что точка зрения, согласно которой все составы в пределах области гомогенности равноценны, возможно, объясняется преувеличением точности рентгеноструктурного анализа. Обсуждена одна из возможных моделей хим. строения окислов переменного состава. Высказаны соображения, связанные с законами постоянства состава и кратных отношений и с понятиями «соединение переменного состава» и «твердый р-р». М. Карапетьянц

50679. Термохимия металлалкилов. Часть 7. Теплоты образования ртутьдифенила и ртутьфенилхлорида. Черник, Скиннер, Вадсё (Thermochemistry of metallic alkyls. Part 7. The heat of formation of mercury diphenyl, and of mercury phenyl chloride. Chernick C. L., Skinner H. A., Wadsö I.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 8, 1088—1093 (англ.)

Измерены при 25° теплоты р-ций между $Hg(C_6H_5)_2$ (I) и HCl в р-ре C_6H_6 и между $HgCl_2$ и I в CH_3OH. Найдены величины ΔH_{298} (*ккал/моль*) для р-ций: I (крист.) + HCl (р-р в C_6H_6) → C_6H_5HgCl (II) (осадок + насыщ. р-р) + C_6H_6 (жидк.) —28,03 ± 0,6; I (крист.) + HCl (газ) = II (крист.) + C_6H_6 (жидк.) —32,65 ± 0,6; I (р-р в CH_3OH) + $HgCl_2$ (крист.) = 2 II (р-р) —8,05±0,2. Для растворения I и II в CH_3OH ΔH соответственно 6,17 и 6,02; для р-ции I (крист.) + + $HgCl_2$ (крист.) = 2 II (крист.) — 13,92 ± 0,5. Отсюда для образования из элементов I (крист.) ΔH = 65,4± ±2,0; но из теплот р-ции I с J_2 и Br_2 соответственно 67,2±2,2 и 66,1±3,2 (*ккал/моль*); рекомендуется значение 66 ± 2,5; для II (крист.): ΔH = —0,55 ± 2. Вычислены значения энергии диссоциации: $D(C_6H_5—HgCl)$ = 64 ± 6; $D(C_6H_5 — HgBr)$ = 62 ± 6. Часть 6 см. РЖХим, 1957, 47327. Б. Анваер

50680. Термодинамические свойства бензойной кислоты. Готон, Уолли (Thermodynamic properties of benzoic acid. Goton R., Whalley E.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 10, 1506—1508 (англ.)

Из измеренной ранее теплоты сгорания бензойной к-ты (Jessup R. S.. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1942 29, 247) и теплоемкости I в интервале 14—410° K (РЖХим, 1953, 4349) вычислена энтальпия образования I при 298,15° K и при 0° K, — 384 140 ± 290 и —366 761 ± 310 *абс.дж/моль* соответственно и табулированы значения функций $(H_T^0 — H_0^0)/RT$, S^0/R, $—(F_T^0 — H_0^0)/RT$ и $— (\Delta F_{обр}^0)/RT$ в интервале 100—410° K. В. Колесов

50681. Теплоты сгорания хинола и *п*-бензохинона и термодинамические величины для окислительно-восстановительной реакции. Пилчер, Саттон (The heats of combustion of quinol and *p*-benzoquinone and the thermodynamic quantities of the oxidation-reduction reaction. Pilcher G., Sutton L. E.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2695—2700 (англ.)

Определены теплоты сгорания ΔH хинола (I) и *п*-бензохинона (II) при 25° и 1 *атм*. Калориметр описан ранее (РЖХим, 1956, 36319). Для α-модификации I $—\Delta H° = 681,75 \pm 0,21$ *ккал/моль*; для II $—\Delta H^0 = 656,29 \pm 0,1$ *ккал/моль*. Рассчитаны теплоты образования $—\Delta H_f^0$ (II) = 44,65 ± 0,17 и $—\Delta H_f^0$ (I) = = 87,51 ± 0,28 *ккал/моль*; отсюда для р-ции восстановления II до I в твердом состоянии: $\Delta H^S = \Delta H°$ (I) $—\Delta H_f^°$ (II) 42,86±0,25 *ккал/моль*. Используя известные данные по теплоемкостям, авторы подсчитали изменения свободной энергии для этой р-ции ΔG = = 31,83 *ккал/моль*, что соответствует окислительно-восстановительному потенциалу 0,690 *в*; эти величины хорошо согласуются с результатами электрохим. измерений. Соответствующие термодинамич. величины рассчитаны для р-ции восстановления, протекающей в газообразном состоянии и в р-рах. Л. Белых

50682. Изучение равновесия нитрозирования аминов. Сообщение I. Азокрасители со вторичной аминогруппой. Цымбал Р. М., Бурмистров С. И., Лошкарев М. А., Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1956, вып. 5, 171—185

Фотоколориметрически изучены скорость и равновесие нитрозирования тропеолина (I), метанилового желтого (II) и бензилоранжа (III): $R_2NH_2^+$ + + $HNO_2 \rightleftarrows R_2NNO + H_2O + H^+$, причем учитывалось равновесие кислотной диссоциации $R_2NH_2^+$. Ионы Cl^- и H^+ катализируют нитрозирование. III нитрозируется значительно медленнее, чем I или II. При 25° константы равновесия K нитрозирования I, II и III соответственно равны $1,005 \cdot 10^6$, $1,23 \cdot 10^6$ и $3,11 \cdot 10^6$. Из температурной зависимости K вычислено, что для нитрозирования как I, так и II ΔH = —10 100 *кал/моль*. Разработан фотоколориметрич. метод косвенного определения равновесия нитрозирования неокрашенных аминов и спиртов, основанный на исследовании их смесей с I; K этерификации CH_3OH и C_2H_5OH соответственно равны 3,95 и 1,28. И. Рысс

50683. Термодинамика поглощения пропилена серной кислотой. Рустамов Х. Р., Чирков Н. М., Докл. АН УзССР, 1954, № 11, 27—33 (рез. узб.)

Исследована термодинамика поглощения пропилена (I) серной к-той (II). Опыты проводились в вакуумной установке, описанной ранее (Гольданский В. И., Чирков Н. М., Ж. физ. химии, 1946, 20, 1336). II наносилась в виде тонкого слоя ($10^{-4} — 10^{-5}$ *см*) на стеклянные трубочки и шарики. Так как опыты проводились в условиях, практически исключающих образование полимеров, падение давления характеризовало поглощение I и образование алкилкислоты. На основании эксперим. данных (приведены в виде графиков и таблиц) вычислена теплота р-ции образования алкилкислоты из I и II в жидкой фазе, равная 9700 *кал/моль*. Найдено, что логарифм константы равновесия с изменением процента к-ты (α) изменяется линейно: $\lg K = 0,0335\ \alpha — 2,721$. Даны зависимость K от т-ры и конц-ии II и ур-ние для вычисления конц-ии пропилсерной к-ты. См. также РЖХим, 1956, 3451. Н. Любошиц

50684. Термодинамика поглощения пропилена фосфорной кислотой. Рустамов Х. Р., Чирков Н. М., Докл. АН УзССР, 1955, № 1, 31—36 (рез. узб.)

Изучалось поглощение пропилена фосфорной к-той при 75, 85, 95 и 110°. Методика измерений описана ранее (см. пред. реф.). Кол-во поглощенного пропилена подчиняется закону Генри. Авторы приводят термодинамич. обработку полученных данных. Т. Р.

50685. Исследование системы сернистый газ — диметиланилин. I. Изотермы абсорбции. II. Теплота растворения. Балей, Регнер (Studie systému kysličník siřičitý — dimethylanilin. I. Absorpční isothermy. II. Rozpouštěcí tepla. Balej Jan, Regner Albert), Chem. listy, 1956, 50, № 9, 1374—1380; 1381—1387 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1956, 21, № 6, 1545—1552; 1553—1559 (нем.; рез. русск.)

I. Определены изотермы абсорбции сернистого газа в диметиланилине для давл. 0—0,33 *атм* при т-рах 15, 20, 25 и 40°. Из величин растворимости вытекает, что абсорбция сопровождается хим. р-цией, ведущей к образованию термически неустойчивого хим. соединения $C_6H_5N(CH_3)_2 \cdot SO_2$. Исходя из предположения, что поглощенный сернистый газ находится в р-ре преимущественно в виде хим. соединения, была определена константа равновесия р-ции: 40,32 (15°), 25,67 (20°), 16,24 (25°), 5,37 (40°).

II. Определены дифференциальные и интегральные теплоты растворения сернистого газа в диметиланилине. Дифференциальные теплоты определены из зависимости равновесного давления сернистого газа над р-ром от т-ры. Интегральные теплоты растворения определены, с одной стороны, непосредственно калориметрически, а, с другой стороны, путем вычисления из дифференциальных теплот растворения. Оба метода дали хорошо совпадающие результаты. Сравнение калориметрич. и абсорбционных измерений для разб. р-ров хорошо подтверждает предположение, что сер-

нистый газ находится преимущественно в химически связанном состоянии. Luboš Matoušek

50686. **Простой метод исследования теплового изменения карбонатов бария в вакууме. Ядзава** (Prosta metoda badania cieplnej przemiany weglanów barowych w prózni. Yazawa K. M.), Elektronika, 1956, 2, № 2-3, 61—67 (польск.)

Перевод доклада на международном конгрессе по оксидным катодам, опубликованного ранее (Le Vide, 1954, № 5, 90—93).

50687. **Исправления к статье. Самарин, Куликов «Термодинамика десульфурации чугуна»**, Ж., неорган. химии, 1956, 1, № 12, 2874

К РЖХим, 1957, 29881.

50688. **Соотношения термодинамических параметров $P—T—V$ для воды и 30%-ных водных растворов NaCl. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 4, 529—534

В целях уточнения условий образования минералов, содержащих в виде включений конц. р-ры солей, изучена зависимость $P—T—V$ для 30%-ного р-ра NaCl. Использована автоклавная техника при давл. до 2500 *ат*. По эксперим. данным построена диаграмма поправок т-ры гомогенизации ($T_г$) на давление. При $T_г < 300°$ поправки ($\Delta T'$) для 30%-ного р-ра NaCl превышают таковые ($\Delta T''$) для чистой воды. При $T_г \approx 300°$ $\Delta T' = \Delta T''$. При $T_г > 300°$ $\Delta T' < \Delta T''$. Последнее обстоятельство объясняется значительной сжимаемостью жидкой воды и ее малой плотностью, сильно уменьшающийся с повышением т-ры. Исходя из вида диаграммы, авторы полагают, что P (крит.) 30%-ного р-ра NaCl не ниже 2000 *ат*.

Ю. Варшавский

50689. **Расчет активности и коэффициента активности воды в системе NaOH—H_2O. Вебер** (Az NaOH—H_2O-rendszerben a víz aktivitasának és aktivitási koefficiensének számítása. Wéber József), Kohász. lapok, 1954, 9, № 12, 564—576 (венг.)

50690. **Расчет дистилляции с помощью диаграммы энтальпия — концентрация. Ульбрехт** (Řešení destilačních cperací na diagramu enthalpie-koncentrace. Ulbrecht Jaromír), Chem. průmysl, 1956, 6, № 12, 502—505 (чешск.)

Отмечаются многие преимущества и недостатки графич. метода определения числа теоретич. тарелок ректификационных колонн, основанного на использовании диаграммы энтальпия — состав жидкой фазы и пара. Если имеются данные о равновесии на тарелках колонны и значения энтальпий, то метод дает очень точные результаты. Приводится ф-ла, по которой можно приближенно вычислить энтальпию смеси, зная физ. константы смеси и компонентов. К. Вацек

50691. **Новый метод определения состава насыщенного пара. Ярым-Агаев Н. Л., Коган Е. А.**, Ж. физ. химии, 1956, 30, № 11, 2510—2518

Используя ур-ние процесса простой перегонки $N_1' = N_1 + dN_1/d\ln m$, где m — масса испаряемой жидкости, N_1 — весовая доля компонента в жидкой, а N_1' — в парообразной фазах, и исследуя спец. опытом $dN_1/d\ln m$, авторы определяли состав насыщ. пара N_1'. Метод применим в случаях, когда скорость отвода пара по порядку величины меньше скорости образования пара и больше скорости диффузии в-ва из слоя в слой. При анализе насыщ. пара систем хлористый водород — вода и дихлорэтан — бензол получено хорошее совпадение с литературными данными. Изучение можно вести как изотермически, так и изобарически. Способ прост и требует не более 40 *мл* жидкости. Ю. Любитов

50692. **Термодинамический метод предсказания азеотропизма в бинарной системе. Кайзер** (Procédé thermodynamique de prévision de l'aziotropisme en système binaire. Kaiser Louis), C. r. Acad. sci., 1956, 242, № 9, 1180—1181 (франц.)

По закону Дальтона $P = \gamma_1 p_1^0 = \gamma_2 p_2^0$, где P — давление, γ_1, γ_2 — активности, p_1^0, p_2^0 — максим. давление пара чистых в-в. Отсюда, пользуясь ур-нием $\ln \gamma = L / R (1/\theta - 1/\theta^0)$, где L — скрытая теплота испарения, θ — т-ра равновесия, θ^0 — т-ра кипения чистого в-ва при давлении P, и правилом Трутона, получено ур-ние $\ln (p_2^0 / p_1^0) = (L_1 - L_2) / R\theta - (S_1^0 - S_2^0) / R$. Зная изменение p_2^0 / p_1^0 с т-рой, можно решить графически это ур-ние относительно θ. Левая часть ур-ния в функции от θ практически представляет собой прямую, правая — гиперболу. Абсцисса точки пересечения дает азеотропную т-ру. Для нескольких двойных систем спиртов и углеводородов показано приблизительное совпадение левой и правой частей. Б. Анваер

50693. **Использование измерений давления пара для определения диаграмм фазового равновесия конденсированных двойных смесей. Хисти** (Use of vapor pressure measurements for the determination of phase equilibrium diagrams of condensed binary mixtures. Heastie R.), J. Chem. Phys., 1956, 24, № 2, 490—491 (англ.)

На примере системы из двух в-в, взаимно растворимых во всех соотношениях как в твердой, так и в жидкой фазах, поясняется графич. метод нахождения точек диаграммы фазового равновесия по результатам измерения общего давления пара P. Выбор P в качестве измеряемой переменной удобен тем, что: 1) P есть интенсивный параметр и 2) в координатах $\lg P - 1/T$ зависимость P от T в двухфазных системах (жидкость — пар и твердое тело — пар) изображается прямыми p и r. Соответствующие трехфазным системам участки криволинейны, но можно показать, что они для разных конц-ий являются частью одной общей для всех конц-ий кривой Q, соединяющей тройные точки компонентов; эту кривую можно найти измерением P для ограниченного числа смесей разных конц-ий с последующим интерполированием. Точки фазового превращения находятся затем экстраполяцией прямых p и r до пересечения с кривой Q.

В. Урбах

50694. **Термодинамические свойства двуокиси урана при высоких температурах. Аккерман, Гиллес, Торн** (High-temperature thermodynamic properties of uranium dioxide. Ackermann Raymond J., Gilles Paul W., Thorn R. J.), J. Chem. Phys., 1956, 25, № 6, 1089—1097 (англ.)

Измерено эффузионным методом давление паров UO_2 при 1600—2800° К и давл. от 10^{-8} до 6 *мм* рт. ст. Опыты проводились с 4 видами препаратов, отличающихся изотопным составом (обычный UO_2, препараты обогащенные U^{233}, U^{235} и U^{238}). Эффузионные ячейки изготовлялись из тантала и вольфрама. Подробно описаны примененная аппаратура и методика проведения опытов. Общее давление пара над UO_2: $\lg P_{мм} = 13{,}298 - 3{,}7195 \cdot 10^4/T + 3{,}5162 \cdot 10^8/T^2 + 2{,}6178 \cdot 10^9/T^3$, (1600—2800° К). В интервале 1600—2200° К $\lg P_{мм} = (-33\,115 \pm 371)/T - 4{,}026 \lg T + 25{,}686 \pm 0{,}205$. ΔH (*ккал/моль*) и ΔS (энтр. ед.) сублимации соответственно равны: при 1800° К 137,1 ± 1,7; 36,4 ± 0,9; при 298° К 159,6; 49,4; при 0° К $\Delta H = 160 \pm 5$ *ккал/моль*. Обнаруженный выше 2200° К криволинейный характер зависимости $\lg P$ от $1/T$, по мнению авторов, связан с процессом образования димера: $2UO_2$(тв.) = U_2O_4(газ). Ур-ние, описывающее давление паров димера U_2O_4: $\lg P_{мм} = -38\,221/T + 14{,}056$. ΔH и ΔS диссоциации димера при 2450° К соответственно равны 88,9 *ккал/моль* и 16,6 энтр. ед. С. Бык

50695. **Твердый раствор криптона и ксенона от 90 до 120° К. Давление пара аргона, криптона и ксено-**

на. Фриман, Халси (The solid solution krypton-xenon from 90 to 120° K., the vapor pressures of argon, krypton and xenon. Freeman Mark P., Halsey G. D., Jr), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 8, 1119—1125 (англ.)

Изучены твердые р-ры, образованные Kr в Xe при 90,2—120,2° K, путем измерений давления пара. Криостатом служил массивный Cu-блок в вакууме 10^{-3} *мм*, погруженный в жидкий N_2. Равновесие газов в линии, соединяющей манометр с криостатом, устанавливалось менее чем за 10 час., в случае твердых р-ров — за 24 часа. Определены и сопоставлены с литературными данными давление пара, тройные точки и т-ры кипения Ar, Kr и Xe; давление пара в твердом и жидком состояниях для каждого из этих в-в может быть выражено ур-нием вида $\lg P = A - B/T$ с точностью ±0,02%. Обсуждена зависимость парц. давления Kr от его мол. доли в смеси. Анализ полученных данных, соответственно теории регулярных р-ров Фаулера и Гугенгейма, показывает, что «параметр теплоты растворения» w зависит от т-ры и может быть выражен ур-нием $w_{AB} = 680 - 3{,}4\ T$ *кал/моль*. Крит. т-ра разделения фаз твердого р-ра оценивается равной 91 ± 2° K. Ю. Вырский

50696. Равновесие сплавов α-Ag-Cd с парами Cd. Скатчард, Бойд (The equilibrium of α-silver-cadmium alloys with cadmium vapor. Scatchard George, Boyd Richard H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 3889—3893 (англ.)

Для определения конц-ии паров металла, находящихся в равновесии с твердыми и жидкими сплавами α-Ag-Cd, был использован электронный спектрофотометр, прокалиброванный по чистому Cd. Вместо дуги высокого давления применена разрядная трубка с полым катодом. Так как поглощение резонансной линии Cd этого источника с очень острым спектром в ~1000 раз больше, чем от дуги высокого давления, то удалось провести определение конц-ии паров при более низких т-рах. Давление паров Cd (0,02—0,3 *мм* рт. ст.) измерено для 8 сплавов (5—37 ат.% Cd) в области 600—800°. Сплавы приготовлялись в графитовых тиглях и отжигались в течение 5 дней при 500°. Для каждого сплава давление пара Cd(p) описывается ур-нием $\lg p/x_2 = B - A/T$ (x_2 — атомная доля Cd); зависимость от состава передается ур-ниями: $B = 7{,}288 + x_1^2[3{,}075 + 1{,}885\ (3 - 4x_1)]$; $A = 3978 + x_1^2[4894 + 1990(3 - 4x_1)]$. Энтальпия и энтропия испарения для всех сплавов, по-видимому, не зависят от т-ры. Сравнение полученных термодинамич. величин с литературными данными показывает, что сплав Ag-Cd по своим свойствам ближе к Cu-Zn, чем к Ag-Zn; это связывается с тем, что Zn вызывает сжатие решетки Ag и расширение решетки Cu, подобное расширению решетки Ag, вызываемому Cd. Л. Белых

50697. Упругость паров некоторых замещенных фталимидов. Клочков В. П., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2823—2824

Измерены давления паров фталимида (I) 3-диметиламино-I, 3-метиламино-I, 3-амино-I, 3-диметиламино-6-амино-I, 3,6-диамино-I и 3-ацетамидо-I в интервале 10^{-3}—10^{-1} *мм* рт. ст. Для исследованных фталимидов давление пара (в интервале 10^{-3}—10^{-1} *мм* рт. ст.) хорошо описывается ф-лой $\lg p = a/T + b$. Вычислены значения констант a и b. С. Бык

50698. Давление пара *тран* -этил-β-(2-фурил)-акрилата. Фромм, Лофлер (The vapor pressure of ethyl *trans*-β-(2-furyl)-acrylate. Fromm F., Loeffler M. Constance, sister), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 252—253 (англ.)

Измерено давление пара *транс*-этил-β-(2-фурил)-акрилата в интервале т-р 155—227°. Использовался дважды перегнанный препарат. $\lg P$ (*мм* рт. ст.) = $= 2{,}969 \cdot 10^3/T + 8{,}727$. Экстраполяцией найдена т-ра кипения при 760 *мм* рт. ст., равная 235°; скрытая теплота испарения 13,6 *ккал/моль*. С. Бык

50699. Равновесие жидкость — пар. XIV. Коэффициенты активности и физические свойства чистых компонентов. Гала, Фрид, Пик, Вилим (Das Gleichgewicht Flüssigkeit-Dampf. XIV. Aktivitätskoeffizienten und physikalische Eigenschaften der reinen Komponenten. Hála E., Fried V., Pick J., Vilím O.), Сб. чехосл. хим. работ, 1956, **21**, № 6, 1381—1387 (нем.; рез. русск.)

См. РЖХим, 1957, 26107.

50700. Взаимодействие между метилборатом и аминами, доказанное изучением давления пара. Хорн, Гулд (Interaction between methyl borate and amines as evidenced from vapor pressure studies. Horn Herman, Gould Edwin S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5772—5773 (англ.)

Измеренное авторами давление пара $(CH_3O)_3B \cdot NH_2CH_3$ (I) описывается ур-нием $\lg P$ (*мм*) $= 10{,}16 - 2300/T$, плохо сходящимся с предложенным ранее (Goubeau J., Link R., Z. anorgan. und allgem., Chem., 1952, **267**, 27); величина P зависит от способа получения I вследствие наличия примеси $(CH_3O)_3B$ (II) или CH_3NH_2 (III). Диссоциация I в парах резко возрастает с повышением т-ры в области 22,7—45,6° (кажущийся мол. вес падает от 164 до 62,7). Отношения парц. P II при 21—25° над смесями II и аминов к вычисленному по закону Рауля определены для следующих аминов: III 1,11, $C_2H_5NH_2$ 0,27, *н*-$C_3H_7NH_2$ 0,73, *изо*-$C_3H_7NH_2$ 0,87, аллиламин 0,55, *н*-$C_4H_9NH_2$ 1,26, $(CH_3)_3CNH_2$ 1,44, этилендиамин 0,03, $(CH_3)_2NH$ 0,71, $(C_2H_5)_2NH$ 0,75, (*н*-$C_3H_7)_2NH$ 0,72, (*н*-$C_4H_9)_2NH$ 0,72, (*н*-$C_5H_{11})_2NH$ 0,65, (*изо*-$C_3H_7)_2NH$ 1,00, диэтаноламин 2,16 $N(CH_3)_3$ 1,18, $N(C_2H_5)_3$ 0,86, (*н*-$C_4H_9)_3N$ 0,67, триэтаноламин 0,07, пирролидин 0,70, пиперидин 0,31, пиридин 1,07, пиперазин 0,26, морфолин 0,74; наименьшие значения этого отношения указывают на наибольшее взаимодействие II и амина. Введение CH_3OH в ряде случаев усиливает кажущееся взаимодействие II и амина; причины действия CH_3OH неясны. И. Рысс

50701. Исследование полиморфных превращений висмута при сверхвысоких давлениях. Бутузов В. П., Понятовский Е. Г., Кристаллография, 1956, **1**, № 5, 572—576

Исследована диаграмма состояния Bi (99,995%) при давл. до 30 000 *кГ/см²* и т-рах от комнатной до т-р плавления соответствующих модификаций. Методика исследования аналогична описанной (РЖХим, 1957, 29909). Кривая плавления α-Bi и кривые равновесий α—β и β—γ хорошо согласуются с ранее полученными (Bridgman P. W., Phys. Rev., 1935, **48**, № 11, 893). Постоянство т-ры плавления β-Bi (184°) в интервале давл. 17 300—22 400 *кГ/см²* указывает, что его плавление происходит без изменения объема. Т-ра плавления γ-Bi повышается с ростом давления в среднем на 0,0072 *град/кГ см⁻²*. Термографич. методом определено отношение тепловых эффектов α ⇄ β и β ⇄ γ превращений при 20° и вычислены значения тепловых эффектов и уд. изменения объема для обоих превращений. Оба превращения при выбранной скорости охлаждения и нагрева (1 град/сек) протекают с заметным гистерезисом и их скорость весьма велика во всем исследованном интервале т-р. Ю. Заверняев

50702. Измерения плотности. XVIII. Изменение объема при плавлении и процесс плавления солей. Шинке, Зауэрвальд (Dichtemessungen. XVIII. Über die Volumenänderung beim Schmelzen und den Schmelzprozeß bei Salzen. Schinke Herbert, Sauerwald Franz), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **287**, № 4—6, 313—324 (нем.)

Определены изменения объема, Δv, при плавлении ряда солей из плотностей расплавленных солей и плотностей твердых солей экстраполяцией дилатометрич. данных к т-ре плавления. Изученные соли по величине Δv в % распадаются на 3 группы: а) хлориды Ca, Sr и Ba (0,9—5%), б) галогениды щел. металлов, AgCl и AgBr (~8—29%), в) $AgCl_3$ (83%). Величины Δv для галогенидов щел. металлов растут почти прямолинейно с увеличением энтропии плавления на единицу объема, с увеличением энергии решетки, с уменьшением деформируемости и при изменении катионов с увеличением пространственного заполнения; фториды щел. металлов и соли Li менее точно подчиняются этим правилам. Вычислены производные от т-ры плавления по давлению для всех изученных солей. Часть XVII см. РЖХим, 1957, 26117. И. Рысс

50703. К вопросу об определении критических точек растворимости. Крупаткин (Про визначення критичних точок розчинення. Крупаткін І. Л.), Наук. зап. Черкаськ. держ. пед. ін-т, 1956, 8, 65—68 (укр.)

Дан обзор существующих способов определения координат критической точки на равновесной кривой растворимости жидких фаз. Предложен новый способ точного определения координат критической точки, заключающийся в перенесении бинодильной кривой из системы прямоугольных координат в косоугольные и изображении двух ветвей бинодальной кривой, которые и пересекаются в критич. точке. Е. Банашек

50704. λ-Температуры растворов изотопов гелия. Есельсон Б. Н., Березняк Н. Г., Каганов М. И., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 3, 568—570

Указан способ определения т-ры λ-перехода (T_λ) смеси изотопов гелия по излому на кривой давление пара — т-ра. Регистрация такого излома облегчается при изучении температурной зависимости разности ΔP давлений пара р-ра и чистого He^4. Представлены кривые зависимости $\Delta P - T$ для р-ров, разных конц-ий $x_{ж}$, и по изломам на них найдены T_λ. Имеется расхождение с опубликованными результатами (Daunt J. G., Heer C. V., Phys. Rev., 1950, 79, 46). Полученные эксперим. данные подчиняются ф-ле, предложенной ранее (РЖХим, 1956, 15485). Показано, что величину $(dT_\lambda\, dx_{ж})_{x_{ж}=0}$ можно получить, используя данные о плотности нормальной компоненты р-ров изотопов гелия. В. Урбах

50705. Кинетика процессов упорядочения. Диенеш (Kinetics of order — disorder transformations. Dienes G. J.), Acta Metallurgica. 1955, 3, № 6, 549—557 (англ.; рез. франц., нем.)

Изложена теория кинетики процессов упорядочения, базирующаяся на теории скоростей хим. р-ций и построенная исключительно с помощью параметра дальнего порядка *s*. Начало процесса упорядочения обязано флуктуациям, которые ожидаются особенно значительными для сплавов типа AB_3. Найдено согласие теории с известным из опыта качеств. поведением упорядочивающихся систем. Отмечается, что для критич. оценки теории еще недостаточно опытных данных. В. Р.

50706. Явления на границе фаз при кипении растворов. Глейм В. Г., Шеломов И. К., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 32—38

Состав капелек, уносимых паром из котла при кипении, может отличаться от состава кипящего р-ра за счет адсорбции растворенного в-ва. Поскольку поверхностный адсорбционный слой очень тонок, состав капелек радиусом $\geqslant 10^{-5}$ *см* практически одинаков с составом р-ра. Проведенные авторами измерения повышения поверхностного натяжения воды при растворении в ней NaCl, NaOH, Na_2SO_4, Na_2CO_3 и $MgSO_4$ показали, что оно приблизительно одинаково для всех этих в-в и, следовательно, десорбция их с поверхности не будет носить избирательного характера. В этом случае селективный унос солей жидкой фазой из кипящего р-ра термодинамически невозможен. М. Баранаев

50707. О коэффициенте испарения. Литивуд, Райдил (On the evaporation coefficient. Littlewood Roy, Rideal Eric), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 12, 1598—1608 (англ.)

Определены коэф. испарения ряда жирных к-т и спиртов с длинной углеводородной цепью. Найдено, что все они равны единице. Скорость испарения жидких и твердых тел в вакууме определяется ф-лой: $n = fp(2\pi mkT)^{-1/2}$ *молекула см*$^{-2}$ *сек*$^{-1}$, где p — давление пара, m — масса молекулы, k — константа Больцмана, T — абс. т-ра. Коэф. испарения f, по-видимому, всегда равен единице. Экспериментально найденные значения f, меньшие единицы, как в работе самих авторов, так и у других исследователей получены вследствие неправильных определений т-ры испаряющей поверхности. Точный учет потока тепла и т-ры поверхности тела при испарении в вакууме дает возможность исправить экспериментальные величины f и во всех случаях получить $f \approx 1$. М. Баранаев

50708. Период нестационарности процесса зарождения центров новой фазы при изотермических фазовых превращениях в однокомпонентной системе. Любов Б. Я., Ройтбурд А. Л., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 3, 630—633

Сделана попытка оценить время нестационарности ($t_н$) в процессе зарождения центров новой фазы при изотермич. фазовых превращениях путем непосредственного решения соответствующего кинетич. ур-ния (Зельдович Я. Б., Ж. эксперим. и теор. физики, 1942, 12, 525). Численное интегрирование и приближенное решение дают при некоторых допущениях достаточно близкие результаты. $t_н$ существенно зависит от величины энергии активации перестройки решетки U и параметра B, связанного с работой образования крит. зародыша. Для мартенситного превращения, при $U \approx 1000$ *кал* и $B \approx 1000$ $t_н = 10^{-7}$—10^{-10} *сек*. Для полиморфных превращений предполагается, что $t_н$ соизмеримо с продолжительностью процесса; этот вопрос, однако, нуждается в дополнительном исследовании. Ю. Любитов

50709. Исследования механизма твердения гипсовых вяжущих веществ в присутствии добавок. Ратинов В. Б., Забежинский Я. Л., Розенберг Т. И., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 5, 979—981

Авторы принимают, что твердение гипсовых вяжущих в-в протекает вследствие выкристаллизовывания двуводн. гипса из р-ра, пересыщение которого относительно двуводн. гипса обеспечивается растворяющимся полуводн. гипсом. Путем преобразования ур-ния А. Н. Колмогорова, выведенного им для кинетики гидратации вяжущих в-в, получено ур-ние, которое позволяет описать процесс твердения гипса в присутствии добавок, являющихся, как электролитами, так и неэлектролитами, объединить данные по действию ускорителей и замедлителей и учесть влияние добавок, имеющих одинаковые с гипсом ионы. Изучено действие солей аммония и натрия, аммиака и этилового спирта, являющихся замедлителями, и действие ряда солей калия, ускоряющих процесс твердения. Развиваемые взгляды на механизм твердения гипса открывают пути к управлению скоростью этого процесса. Л. Громов

50710. Замерзание водяных капель. Карт (The freezing of water droplets. Carte A. E.), Proc. Phys. Soc., 1956, 69, № 10, 1028—1037 (англ.)

Микроскопически изучалось замерзание отдельных переохлажд. водяных капель диаметром 9—32 μ. Капли получались путем конденсации водяных паров на различных металлич. и неметаллич. поверхностях и для предотвращения испарения покрывались слоем силиконового масла. Миним. т-ры замерзания капель, измеренные с точностью до ±0,2°, не зависят от материала поверхности, на которой происходит конденсация, и зависят от размера капель и скорости их охлаждения. Уменьшение размера капель и увеличение скорости охлаждения приводят к более глубокому их переохлаждению и к понижению миним. т-ры замерзания. Полученные результаты сопоставлены с данными других авторов и сделано заключение, что в наиболее переохлажд. каплях при соответствующих миним. т-рах имело место гомог. центрообразование. Подсчитано значение свободной поверхностной энергии для поверхности раздела вода — лед $\sigma = 15{,}3$ *эрг/см²*. Л. Громов

50711. Кинетика гомогенного осаждения сульфата бария. Коллинс, Лейнуибер (The kinetics of the homogeneous precipitation of barium sulfate. Collins F. C., Leineweber J. P.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 4, 389—394 (англ.)

Образование и рост кристаллов сульфата бария при гомог. осаждении изучались путем измерения электропроводности и нефелометрически в водн. и водно-глицериновых р-рах. Рост кристаллов находится в полном соответствии с ур-нием Фриша и Коллинса, (РЖХим, 1954, 46207), согласно которому радиус частиц сначала пропорционален времени, а затем становится пропорциональным квадратному корню времени. Ур-ние не позволяет определить долю эффективных столкновений ионов с поверхностью кристалла. Эта доля мала, порядка $5 \cdot 10^{-5}$, как в водн., так и в водно-глицериновом р-рах. Скорость роста кристалла следует предсказанной зависимости от вязкости среды. Пересыщение, необходимое для образования кристаллов, сильно зависит от чистоты реагентов. Путем повторных кристаллизаций и фильтраций удалось достигнуть 32-кратного пересыщения в воде. В водно-глицериновой смеси степень пересыщения больше — до 58-кратного. Л. Громов

50712. Учение о дальтонидах и бертоллидах в свете атомной теории структур кристаллов. Бокий Г. Б., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 6, 1150—1161

Кратко изложена история установлений и область приложения понятий дальтонидов и бертоллидов Н. С. Курнаковым и его школой. Сделана попытка разрешить задачу о дальтонидах и бертоллидах сочетанием данных физ.-хим. анализа и учения о геометрич. структуре кристаллов Е. С. Федорова, о сущности которого указано. Дано понятие об атомном строении фаз переменного состава. Указано, что представления об универсальной применимости к неорганич. соединениям правил валентности, равно как и представление об их мол. строении, излагаемые в элементарных учебниках по общей химии, неправильны. Дана краткая история закона целых чисел Дальтона и указано на необходимость сочетания требований этого закона с данными кристаллохимии. Даны наиболее целесообразные, по мнению автора, определения бертоллидов и дальтонидов (последние, по автору,— фаза переменного состава, а не хим. соединение). Предложено обозначение фаз переменного состава. В. Аносов

50713. Спектрофотометрия многокомпонентных систем. XIV. Определение состава комплексного соединения, образующегося в водном растворе и частично экстрагируемого неводным растворителем. XV. Исследование реактива, распределяющегося между двумя растворителями. XVI. Определение констант комплексного соединения, распределяющегося между двумя растворителями. Комарь Н. П., Уч. зап. Харьковск. ун-т, 1956, 71, 119—128, 129—131, 135—144

XIV. Показано, что вариант метода Остромысленского, предложенный Бабко и Пилименко (Ж. аналит. химии, 1947, 2, 23), не дает возможности непосредственно определить отношение числа молекул, входящих в комплекс, образующийся в водн. р-ре. Установлены условия, при соблюдении которых возможно применение метода Остромысленского для определения указанного отношения для комплекса, распределяющегося между двумя несмешивающимися друг с другом р-рителями. Указано на осложнения, которые могут возникнуть при применении этого метода.

XV. Показана возможность исследования спектрофотометрич. методом р-ций, при которых образуются комплексные соединения, распределяющиеся между водой и другим р-рителем; выведены ф-лы для определения констант ассоциации реактива и коэф. его молярного погашения в неводн. р-ре как для мономерной, так и для полимерной форм. Показана применимость ф-л, выведенных ранее для водн. р-ров, к определению константы диссоциации и оптич. констант реактива, который находится в протолитич. равновесии (протолитич. р-ции — р-ции между в-вами, являющимися к-тами и основаниями с точки зрения теории кислотно-основного равновесия Бренстеда). Предложены способы определения коэф. распределения, константы диссоциации и коэф. мол. погашения этого реактива в водн. р-ре.

XVI. Для простейших систем выведены ф-лы для спектрофотометрич. определения константы нестойкости, коэф. распределения и оптич. констант комплексного соединения, распределяющегося между двумя р-рителями, как для случая, когда изменение оптич. плотности вызывает лишь образующийся комплекс (для тех волн, для которых производится измерение), так и для случая, когда это изменение вызвано, кроме того, поглощением компонентами системы. Для тех же величин в случае полимеризации реактива в неводн. р-ре и при наличии многоядерного гидрокси-иона, выведены ур-ния, допускающие решения методом последовательного приближения. Рассмотрены некоторые возможные здесь осложнения. Часть XIII см. РЖХим, 1956, 15572. В. Аносов

50714. Измерения растворимости. Кривые растворимости и конноды. Кодзаки (溶解度測定法·溶解度曲線と對應線·古崎滋),有機合成化學協會誌,Юки госэй кагаку кекайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1955, 13, № 6, 278—281 (японск.)

50715. Промежуточные фазы в бинарных системах некоторых переходных элементов. Гринфилд, Бек. Дискуссия. Андрюс. Ответ авторов (Intermediate phases in binary systems of certain transition elements. Greenfield Peter, Beck Paul A. Discussion. Andrews K. W.— Authors' reply.), J. Metals, 1956, 8, № 2, Sec. 1, 265—276; № 10, Sec. 2, 1412—1413 (англ.)

См. РЖМат, 1956, 12597.

50716. Изучение взаимной растворимости титана и свинца при температурах 600, 700 и 800°. Рабинович Б. Н., Чижиков Д. М., Изв. АН СССР, Отд. техн. н., 1956, № 7, 114—117

Изучена взаимная растворимость порошкообразного Ti и расплавленного Pb при 600, 700 и 800° и длительности соприкосновения 3 часа в вакууме или атмосфере Ar. Помимо хим. анализа, производился рентгенографич. фазовый анализ. С т-ры 500° начинается

взаимодействие Ti и Pb с образованием соединения Ti_4Pb. Г. Бабкин

50717. Система титан — свинец. Фаррар, Марголин (Titanium — lead system. Farrar Paul, Margolin Harold), J. Metals, 1955, 7, Sec. 2, № 1, 101—104.

Методами микроструктуры изучалась диаграмма системы Ti — Pb в области 0—58% Pb от 500° до т-р жидкого состояния. Сплавы изготовлялись спрессовыванием перемежающихся слоев Ti и Pb и плавлением в атмосфере Ar с последующим отжигом при 300—350°. При 725° обнаружено эвтектоидное превращение $\beta \rightarrow \alpha + Ti_4Pb$, отвечающее 26%. Макс. растворимость Pb в α-Ti равна 16% при эвтектоидной т-ре. При 1305° наблюдается перитектическая р-ция β + жидкость→ TiPb, макс. растворимость Pb в βTi при этой т-ре 45%. Исследование т-р плавления сплавов показало, что область между ликвидусом и солидусом очень узка (⩽80°), а т-ра плавления йодидного Ti 1665°. Определены параметры решетки Ti_4Pb ($c : a = 0{,}8075$, $a = 5{,}962$ A), совпадающие с литературными данными. Указывается на невозможность их определения в присутствии α-фазы. М. Г.

50718. Влияние нерастворимых примесей на вязкость расплавленных металлов при переохлаждении. Горяга Г. И., Швидковский Е. Г., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 6, 33—37

Описан крутильно-колебательный вискозиметр для измерения вязкости расплавленных металлов, на котором измерена вязкость легко переохлаждающихся металлов — олова и висмута. Вблизи т-ры затвердевания у переохлажд. жидких металлов кривая вязкости при нагревании лежит заметно выше, чем при охлаждении. Разница между обеими кривыми уменьшается при отфильтровывании из жидкости нерастворимых примесей. См. также РЖХим, 1955, 20720. А. Лихтер

50719. Дискуссия по статье: Энс, Марголин «Повторное исследование взаимоотношений фаз в системах Ti — Fe и Ti — Fe — O».— (Re-examination of Ti — Fe and Ti — Fe — O phase relations by Ence Elmars and Margolin Harold. Discussion.—), J. Metals, 1956, 8, № 10, Sec. 2, 1417—1419 (англ.)

К РЖХим, 1957, 26134.

50720. Фазовый анализ сплавов на титановой основе. Блок Н. И., Глазова А. И., Лашко Н. Ф., Завод. лаборатория, 1956, № 1, 35—38

Разработан метод электролитич. разделения фаз в сплавах на Ti-основе. Для подавления гидролиза в анолите и предупреждения образования осадков основных солей электролиз проводили в неводн. среде (2 *г* KSCN и 10 *г* лимонной к-ты на 1200 *мл* метанола) при предварительном охлаждении электролита до —10°. Исследуемый образец (цилиндр высотой ~40 и и диам. 13 *мм*) включали в качестве анода. Катодом служил цилиндр из листовой нержавеющей стали. Электролиз вели при плотности тока 0,013 *а/см*² и напряжении ~30 *в* в течение 1—2 час., используя в качестве мембран мешочки из ацетилцеллюлозы (РЖМет, 1956, 1579). По окончании процесса т-ра не превышала 0°. Выделенные осадки подвергались хим. анализу и рентгенографич. исследованиям. Метод применен для изучения фазового состава и структурных превращений сплавов систем: Ti — Cr — C, Ti — Cr — Al, Ti — Cr — Al — C. Метод позволяет выделять из сплавов систем Ti — Cr и Ti — Cr — C β-фазу и TiC, из сплавов системы Ti — Cr — Al — C α-фазу, отличающуюся по своему составу от основной массы твердого р-ра, TiC и интерметаллич. фазу $TiCr_2$. Ю. З.

50721. Строение жидкого эвтектического сплава Bi-Pb по данным рентгеноструктурного анализа. Скрышевский А. Ф. (Будова рідкого евтектичного сплаву Bi-Pb за даними рентгеноструктурного аналізу. Скришевський А. Ф.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 1, 62—66 (укр.; рез. русск.)

Проведено рентгеновское исследование жидкого сплава Bi-Pb эвтектич. состава. Съемка рентгенограмм проводилась в вакуумной камере при 130° со свободной поверхности расплавленного металла. Анализ полученных кривых атомного распределения подтверждает вывод Данилова и Радченко (Ж. эксперим. и теор. физики 9, 1158) о том, что в жидком эвтектич. сплаве имеются области с ближним порядком атомов, характерным для структуры Bi, и, наряду с этим, области с ближним порядком, характерным для кристаллич. решетки Pb. Л. Миркин

50722. Некоторые данные к диаграмме равновесия системы хром — ниобий. Елютин В. П., Функе В. Ф., Изв. АН СССР. Отд. техн. н., 1956, № 3, 68—76

Построена диаграмма состояния Cr — Nb. Установлено наличие в системе конгруэнтно плавящегося металлич. соединения Cr_2Nb с куб. гранецентр. решеткой (*a* 6,97—6,95 кХ). По обе стороны от Cr_2Nb имеются эвтектики: при 22% Nb и 1600° при 39% Nb и 1660°. Растворимость Nb в Cr составляет при 1600° 11, при 1500° 4,25 и при 1400° 3,7 ат. %. Растворимость Cr в Nb составляет при 1600° 20 и при 1500° 13 ат. %. Р. М.

50723. О фазовой диаграмме германий — кремний. Хассьон, Госс, Трамбор (On the germanium — silicon phase diagram. Hassion F. J., Goss A. J., Trumbore F. A.), J. Phys. Chem., 1955, 59, № 10, 1118—1119 (англ.)

Для системы Ge — Si получены точки на кривой ликвидуса: при содержании Si (ат. %) 7,4 и 33,5 соответственно 1027 ± 2 и 1207 ± 2°, аномальная остановка т-ры замечена соответственно при 940,4 ± 2 и 938,7 ± 2°, т. е. на 1—3° выше т-ры плавления (РЖХим, 1957, 43983). На кривой солидуса получены точки при содержания 10, 13 и 16 ± 1 ат. % Si соответственно 963 ± 1,5, 971 ± 3 и 987 ± 3°. Плавление производилось в графитовом тигле в атмосфере аргона. Л. Белых

50724. Термодинамическая и структурная характеристика системы Ag — Zn. Терпиловский (Charakterystyka termodynamiczna i strukturalna układu Ag — Zn. Terpiłowski Janusz), Zesz. nauk. Politechn. wrocl., 1956, № 14, 3—40 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены электрохим. исследования 59 твердых сплавов Ag-Zn в пределах 28,4—82,4 ат. % Zn и 5 жидких сплавов Ag-Zn состава 70,8—83,9 ат. % Zn. Исследования основаны на измерениях э. д. с. высокотемпературных обратимых элементов типа Zn (жидк.) | | (0,583 LiCl + 0,417 KCl) + 0,05 $ZnCl_2$ | $Ag_x\ Zn_{1-x}$ (тв. или жидк.). На основе полученных данных вычислены: а) парц. мольные изменения изобарного термодинамич. потенциала, энтропии и энтальпии растворения Zn в твердых сплавах Ag-Zn, а также процесса растворения жидкого Zn в жидких сплавах Ag-Zn, б) энтальпия, изобарный термодинамич. потенциал и энтропия образования твердых сплавов Ag-Zn из твердых компонентов при 400°, в) активности и коэф. активности компонентов в твердых сплавах Ag-Zn при 400°. Проверена для т-р, при которых проведены опыты, фазовая диаграмма системы Ag—Zn. Подтверждено, что β- и ε-фазы системы Ag—Zn имеют при высших т-рах неупорядоченную структуру. Обсужден вопрос упорядочения фаз системы Ag—Zn, исходя из расчетов энтропии образования твердых сплавов из твердых компонентов. Резюме автора

50725. Кристаллическая структура тройных соединений в системах Mn — Co — Si и Mn — Ni — Si. Гладышевский Е. И., Кипрякевич П. И., Кузь-

ма Ю. Б. (Кристалічна структура потрійних сполук у системах Mn — Co — Si і Mn — Ni — Si. Гладишевський Є. І., Крип'якевич П. І., Кузьма Ю. Б.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 1, 67—71 (укр.; рез. русск.)

Проведено рентгеноструктурное и металлографич. исследование сплавов Mn-Co-Si и Mn-Ni-Si. Обнаружены тройные соединения $Mn_3Co_3Si_2$ и Mn_3Ni_3 Si_2 структурного типа $MgZn_2$ (ф. гр. $D_{6h}^4 - C6/mmc$) и определены положения атомов в кристаллич. решетке.

Л. Миркин

50726. Тройные фазы в системе никель — вольфрам — углерод. Уайтхед, Браунли (Ternäre Phasen im System Nickel — Wolfram — Kohlenstoff. Whitehead K., Brownlee L. D.), Planseeber. Pulvermetallurgie, 1956, **4**, № 3, 62—71 (нем.)

Рентгенографически исследована система Ni — W — C в области 0—100 ат. % Ni и 50—100 ат. % W при 1200°. Использован метод закалки равновесия. В изученной части диаграммы состояния обнаружены 3 тройные фазы: η — в области состава Ni_5W_6C, куб., *a* 10,873 A; Θ — в области Ni_3W_6C, куб., *a* 11,217 A; ϰ — в области $Ni_3W_{16}C_6$, гексагон., *a* 7,8183, *c* 7,8180 A. Эти фазы изоморфны соответствующим фазам системы Co — W — C. Карбид W_2C при 1200° неустойчив.

Ю. Варшавский

50727. Изучение тройных диаграмм железа и магнитных взаимодействий. Система Fe — Ni — Al. Рёслер (Study of ferrous ternary diagrams in relation to magnetic interactions: Fe — Ni — Al system. Roesler Ulrich H.), J. Metals, 1956, **8**, № 10, Sec. 2, 1285—1289 (англ.)

Теория, развития ранее (РЖМет, 1956, 12628), применена к тройной фазовой диаграмме Fe — Ni — Al. Построено пять вертикальных лучевых разрезов из Fe-угла с отношением конц-ий Ni : Al = 25 : 75, 35 : 65, 40 : 60, 45 : 55 и 50 : 50 ат. % в пределах существования γ-петли. В каждом разрезе были получены параметры ΔT (маг.) и ΔT (март.), соответственно характеризующие влияние легирующих элементов на интервал магнитного превращения и т-ру гипотетич. мартенситного превращения. Экстраполяция кривых этих параметров, построенных в зависимости от величины соотношения конц-ий Ni/(Ni + Al), указывает на аномальное влияние Al на ферромагнитную характеристику Fe. Дана интерпретация обнаруженной аномалии.

Н. Груздева

50728. О направлении экзотермических реакций обмена типа $2AX + BY_2 = 2AY + BX_2$. Воскресенская Н. К., Докл. АН СССР, 1955, **101**, № 1, 89—91

См. РЖХим, 1956, 25077.

50729. Термический анализ минералов группы нитролита. Бэн (Thermal analysis study of the natrolite group. Peng C. J.), Amer. Mineralogist, 1955, **40**, № 9-10, 834—856 (англ.)

Изучалось поведение различных образцов натролита, сколецита и мезолита при нагревании. Были применены дифференциальный термич. анализ и определение кривых обезвоживания. Для характеристики исходных в-в и промежуточных твердых фаз, образующихся в процессе нагревания, использовались иммерсионный и рентгенографич. методы. Несмотря на сходство структур трех цеолитов, вода в них присоединена неодинаково прочно и, по-видимому, занимает различные места в кристалл. решетке. Доказательством этого является различие т-р дегидратации и различное кол-во воды, выделяющейся на различных ступенях нагрева. Нитролит теряет воду при 455°, разрушение структуры наступает только около 940°. Сколецит и мезолит менее устойчивы: разрушение структуры наблюдается при 560 и 490° (мезолит), т. е. сразу после полного обезвоживания. Термограммы этих трех минералов различны и потому могут быть использованы для идентификации трех названных цеолитов.

И. Рассонская

50730. Об устойчивости соединения $CaO \cdot 2Fe_2O_3$. Батти (Sulla stabilità del composto $CaO \cdot 2Fe_2O_3$. Batti Pietro), Chimica e industria, 1956, **38**, № 10, 864—866 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Определена устойчивость феррита $CaO \cdot 2Fe_2O_3$ в области 1130—1230°. Имевшиеся сомнения в существовании этого соединения объясняются тем, что область его существования мала. Установлена возможность его образования при соответствующих условиях.

Резюме автора

50731. Исследование систем расплавленных солей на основе фторида тория. Сообщение II. Емельянов В. С., Евстюхин А. И., Атом. энергия, 1956, № 5, 80—85

Изучены диаграммы состояния систем NaF — ThF_4 (I), KF — ThF_4 (II) и NaF — KF — ThF_4 (III) с привлечением термографич., рентгеновского и других методов анализа. В системе, изучавшейся рентгенографически ранее (Zachariasen W. H., J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 2147), авторы обнаружили четыре соединения: Na_4ThF_8; α- и β-разности Na_2ThF_6, $NaThF_5$ и $NaTh_2F_9$. В системе **II** обнаружено шесть соединений: K_5ThF_9, α- и β-разности K_2ThF_6, $KThF_5$, KTh_2F_9, $KThF_{25}$. В системе **III**, в связи с электролитич. получением тория, исследовалась область NaF — Na_2ThF_6 — $KThF_5$ — KF. Найдено новое соединение $NaKThF_6$. На основании рентгенографич. исследования, выполненного Русаковым и Юдиным (не опубликовано), это соединение является комплексным с ионами ThF_6^{2-}, (искаженный октаэдр). Параметры решетки $NaKThF_6$: a_1 6,3, a_3 7,88 кХ, ф. гр. $C6_2$ *m*; ϱ (выч.) 5,0, ϱ (эксп.) 4,75—4,8. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 33917.

Е. Банашек

50732. Исследование диаграмм состояния PbS — Na_2S и PbS — Na_2SO_4. Смирнов М. П., Кудряшова Л. Н., Цвет. металлы, 1956, № 12, 36—42

Методами термич. анализа, оптич. и рентгеноструктурным изучены системы PbS (I) — Na_2S (II) и I — Na_2SO_4 (III). Образцы для термич. анализа помещались в графитовый блок. Нагревание их и снятие кривых охлаждения производились в токе очищ. азота. В системе I—II установлено инконгруэнтно плавящееся соединение $3PbS \cdot Na_2S$ (**IV**). Координаты перитектич. точки: 22,5 вес. % **II**, 575°. Координаты эвтектич. точки **IV—II**: 28 вес. % **II**, 520°. В жидком состоянии **I** и **II** обладают неограниченной взаимной растворимостью. Максим. конц-ия твердого р-ра **II** в **I** составляет 7%. При комнатной т-ре твердые р-ры не образуются. Структура р-ра идентична структуре чистого **I**. В системе **I—III** твердые р-ры не образуются. Область расслаивания в жидком состоянии при монотектич. т-ре (1035°) — от 1,0 до 95,0% **III**. Приблизительные координаты эвтектич. точки: 99,5% **III**, 875°. Температурные остановки при 985 и ниже 875°, возможно, связаны с превращениями в твердых фазах. Приведены диаграммы состояния систем.

Ю. Варшавский

50733. Данные для разреза Ca_2SiO_4 — $CaMgSiO_4$ ниже линии солидуса и стабильность мервинита. Рой (Subsolidus data for the join Ca_2SiO_4 — $CaMgSiO_4$ and the stability of merwinite. Roy Della M.), Mineral. Mag., 1956, **31**, № 233, 187—194 (англ.)

Изучены фазовые равновесия для разреза Ca_2SiO_4—$CaMgSiO_4$ при 600—900° с использованием гидротермального способа. Рентгенографич., оптич. данные и ИК-спектры поглощения указывают на присутствие γ-Ca_2SiO_4 (ниже 675°) и α'-Ca_2SiO_4 (выше 675°), переходящей в β-Ca_2SiO_4 при охлаждении до 20°, а также

фаз состава $Ca_3MgSi_2O_8$ и $CaMgSiO_4$. Твердых р-ров при этих т-рах не обнаружено. Л. Ковба

50734. Тройная система из метаборатов, хлоридов и вольфраматов калия. Посыпайко В. И., Бергман А. Г., Кислова А. И., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 11, 2613—2616

Визуально-политермическим методом исследована система $K\|BO_2$, Cl, WO_4. Поверхность кристаллизации состоит из трех полей кристаллизации компонентов и внутреннего поля $K_2WO_4 \cdot KBO_2$. Тройной эвтектич. точке системы соответствует 604° и состав 8% $K_2(BO_2)_2$, 41% K_2Cl_2, 51% K_2WO_4. Кроме того, в системе имеется проходная точка (740°; 16% $K_2(BO_2)_2$, 19% K_2Cl_2, 65% K_2WO_4). Тройная система является нижним основанием призмы четверной взаимной системы из метаборатов, хлоридов и вольфраматов лития и калия. О. Домбровская

50735. О растворимости труднорастворимых солей. Бацанадзе И. Л., Авалиани А. Е. (ძნელადხსნადი მარილების ხსნადობის შესახებ. ბ ა ც ა ნ ა ძ ე ი. ლ., ა ვ ა ლ ი ა ნ ი ა. ე.), საქართველოს პოლიტექნიკური ინტ-ის შრომები, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 5, (46), 33—42 (груз.; рез. русск.)

Изучены действие сульфата свинца на водн. р-ры цитрата калия (I) разных конц-ий и конц-ия ионов свинца, находящихся в равновесии с полученными осадками. Зависимость $\lg c_{Pb^{2+}} - lg\ c_{I}$ линейна с изломом в зоне высокой конц-ии. Так как состав осадков, полученных при высокой конц-ии, постоянен и при этом на один атом свинца приходится 4 молекулы I, можно предположить, что в указанных условиях образуются комплексные соединения цитрата свинца. Из резюме авторов

50736. Определение растворимости молибдатов щелочноземельных металлов методом меченых атомов. Несмеянов Ан. Н., Савич И. А., Элькинд М. Ф., Коряжкин В. А., Вестн. Моск. ун-та, 1956, № 1, 221—224

Определены растворимости нормальных молибдатов стронция и бария при 0—100° с применением радиоактивных изотопов Mo^{99} и Sr^{89}. Описана методика эксперимента. Результаты приведены в виде таблицы и графически. Растворимости $SrMoO_4$ и $BaMoO_4$ (в *мг* Mo на 100 *г* р-ра) соответственно составляют 1,1—1,5 и 0,5—2,1; при повышении т-ры растворимость возрастает (логарифм растворимости убывает линейно с ростом $1/T$). В. Урбах

50737. Растворимость в системе $CaSO_4$ — NaCl — H_2O при 25 и 35°. Маджин, Суэйлс (Solubilities in the system $CaSO_4$ — NaCl — H_2O at 25° and 35°. Madgin W. M., Swales D. A.), J. Appl. Chem., 1956, **6**, № 11, 482—487 (англ.)

Изучена растворимость в системе $CaSO_4$ — NaCl — H_2O. Опыты проводились со смесями гипс — NaCl — H_2O (I) при 25 и 35° и ангидрит — NaCl — H_2O (II) при 35°. Дополнительно изучалось влияние на растворимость $CaSO_4$ в этих системах небольших кол-в (<4%) Na_2SO_4. Состав твердой фазы определялся описанным ранее методом (Bancroft W. D., J. Phys. Chem., 1902, **6**, 178), дополненным микроскопич. идентификацией гипса. В системе **I** при 25 и 35° растворимости гипса очень близки и для обеих т-р проходят через максимум при 0,78 *г* $CaSO_4$ и 18 *г* NaCl на 100 *г* H_2O; присутствие в р-ре Na_2SO_4 (1 *г* и 2,5 *г* на 100 *г* H_2O) заметно снижает максимум растворимости гипса. В системе **II** растворимость ангидрита при 25° также проходит через максимум и уменьшается в присутствии Na_2SO_4. С. Бык

50738. Фазовая диаграмма для реакции взаимодействия карбоната лития с гидроокисью кальция. Гоштялек (Fázový diagram pro reakci uhličitanu lithného s hydroxydem vápenatým. Hoštálek Zdeněk), Chem. listy, 1956, **50**, № 9, 1369—1373 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 175—180 (нем.; рез. русск.)

Для изучения образования LiOH каустификацией карбоната лития гидроокисью кальция автор исследовал фазовую диаграмму изотермы 100° для системы Li, $Ca\|OH$, $CO_3 + H_2O$. Для промышленного произ-ва LiOH максим. конц-ия суспензии Li_2CO_3 5,52%; наиболее экономично вести процесс при 100°. О. Knessl

50739. Система хлорат лития — хлорид лития — вода при различных температурах. Кемпбелл, Гриффитс (The system lithium chlorate — lithium chloride — water at various temperatures. Campbell A. N., Griffiths J. E.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 11, 1647—1661 (англ.)

Методами растворимости, термич. анализа, дилатометрии и рентгеноструктурного анализа исследована система $LiClO_3$ — LiCl — H_2O. Получена диаграмма плавкости системы H_2O — $LiClO_3$. Описаны гидраты: $LiClO_3 \cdot 3H_2O$ с конгруэнтной т. пл. 8,4°; $LiClO_3 \cdot H_2O$, стабилен от —0,1 до 20,5°; $(LiClO_3)_4 \cdot H_2O$, стабилен от 20,5 до 42°. $LiClO_3$ существует в энантиотропных формах α и β, точка превращения 99,8°. На изотермах 3 и 6°, кроме кривых, отвечающих $LiClO_3 \cdot 3H_2O$ и $LiClO_3 \cdot H_2O$, имеются кривые растворимости $LiCl \cdot 2H_2O$ и $LiCl \cdot H_2O$. На изотерме 8,5° кривая $LiClO_3 \cdot 3H_3O$ отсутствует, остальные 3 гидрата сохраняются. На изотерме 25° остаются лишь $(LiClO_3)_4 \cdot H_2O$ и $LiCl \cdot H_2O$. Точка превращения дигидрата хлорида лития в моногидрат 12,5°±0,1°. Н. Д.

50740. Определение термодинамических данных из температурной зависимости светорассеяния высокомолекулярных веществ в растворе. Кантов (Die Bestimmung thermodynamischer Daten aus der Temperaturabhängigkeit der Lichtzerstreuung hochmolekularer Stoffe in Lösung. Cantow H.-J.), Z. phys. Chem. (BDR), 1956, **7**, № 1-2, 58—79 (нем.)

На основе зависимости между интенсивностью бокового светорассеяния высокомолекулярных р-ров и их осмотич. давлением (теория Смолуховского, Эйнштейна, Дебая) проведен расчет дифференциальных энтропии и энтальпии разбавления. Измерена температурная зависимость бокового рассеяния света в р-рах полистирол (I)-метилэтилкетон (II) и I-циклогексан (III). Показано, что система I—II представляет регулярный р-р, а система I—III при 35° — псевдоидеальный р-р. Значения хим. потенциалов, энтальпий и энтропий разбавления (—0,140; —0,140; 0 *кал/г* для системы I—II и 0,00; +1,91; +1,91 *кал/г* для системы I—III соответственно), полученные из данных светорассеяния, хорошо согласуются со значениями этих термодинамич. величин, полученных из осмотич. и непосредственных калориметрич. измерений, проведенных другими авторами (РЖХим 1954, 39344; 1956, 16278). Ю. Третьяков

50741. Равновесие жидкость — твердое тело в идеальных системах. Применение к смесям ксилолов. Чолан (Echilibrul lichid-solid in sisteme ideale. Aplicaţie la amestecurile de xileni. Ciolan I.), Rev. chim., 1956, **7**, № 12, 690-693 (рум.; рез. русск., нем.)

Дан расчетный метод определения фазового равновесия жидкость — твердое тело в идеальных р-рах. Резюме автора

50742. Графики пересчета (номограмма № 36). Растворимость воды в дистиллатах минерального масла. Орличек (Graphische Umrechnungsbilder (Nomogramm Nr. 36). Die Löslichkeit von Wasser in Mineralöldestillaten. Orlicek A. F.), Mitt. Chem. Forschungsinst. Wirtsch. Österr., 1956, **10**, № 5, 130 (нем.)

Номограмма дает значения растворимости воды в дистиллатах минер. масла в зависимости от т-ры и среднего мол. веса и действительна для дистиллатов,

полученных из парафиновых и нафтеновых нефтей, не содержащих больших кол-в олефинов; применима к некрекированным продуктам. Номограмма № 35 см. РЖХим, 1957, 37163. С. Бык

50743. **Изучение растворимости в системе $UO_2C_2O_4$ — $H_2C_2O_4$ — H_2O.** **Большаков К. А., Коровин С. С., Плющев В. Е., Ермакова Т. А.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 222—228

Исследована растворимость в системе $UO_2C_2O_4$ — $H_2C_2O_4$ (I) — H_2O при 0°, 25, 40, 50 и 70°, подробно излагается методика определения UO_2^{2+}. При 25° растворимость $(UO_2)_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$ (II) значительно увеличивается при содержании I до 4 вес.%; дальнейшее увеличение содержания I вызывает незначительное увеличение растворимости **II.** При повышенных т-рах растворимость I возрастает при увеличении конц-ии I до 11—13 вес.%, дальнейшее повышение конц-ии приводит к уменьшению растворимости **II.** При 0°, 25, 40, 50 и 70° твердыми фазами в системе являются: III и $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. С. Бык

50744. **Вязкость и плотность жидких систем тринитротолуол — пикриновая кислота и четырех родственных чистых веществ.** **Мур, Беркардт, Мак-Юан** (Viscosity and density of the liquid system TNT-picric acid and four related pure materials. Moore Donald W., Burkardt Lohr A., McEwan William S.), J. Chem. Phys., 1956, **25,** № 6, 1235—1241 (англ.)

Измерены вязкость и плотность жидких систем 2,4,6-тринитротолуол-пикриновая к-та и четырех чистых родственных соединений (фениловый эфир, дифенил, 2,4-динитротолуол и 2,4-динитроанизол). Для исследованных смесей и индивидуальных в-в зависимость плотности от т-ры хорошо описывается ф-лой $\rho = \rho_0 - \beta T$, где ρ_0 — плотность при 0°. Численные значения ρ_0 и коэф. β приведены в таблице. Зависимость вязкости от т-ры описывается ф-лой $\lg \eta = A + B/T + C/T^2$, значения констант приводятся в таблице. Дана теоретич. интерпретация полученных результатов. С. Бык

50745. **Распределение некоторых фторфосфониевых соединений между органическими растворителями и водой.** **Розентал, Пропер, Эпстейн** (The distribution of some phosphonofluoridates between organic solvents and water. Rosenthal Robert W., Proper Reuben, Epstein Joseph), J. Phys. Chem., 1956, **60,** № 11, 1596—1598 (англ.)

Исследовано распределение между водой и органич. р-рителями четырех фторфосфониевых соединений, имеющих ф-лу FP(O)(OR')R, где R — CH_3, R' — *изо*-C_3H_7 (I); R — CH_3, R' — пинаколил (II); R — C_2H_5, R' — *изо*-C_3H_7 (III); R — CH_3, R' — циклогексил (IV). Конц-ия фторфосфониевого соединения в обеих фазах определялась колориметрически с помощью видоизмененного *о*-толуидиново-перборатного метода. Методика определения подробно описана. Получены значения коэф. распределения K исследованных соединений в $CHCl_3$, симметричном тетрахлорэтане, 1-нитропропане, 1,4-дихлорбутане, нитробензоле, *н*-гептане, CCl_4, бензоле и других р-рителях. Для неполярных органич. р-рителей имеется качеств. согласие с теорией растворимости Гильдебранда. В случае применения в качестве р-рителей галоидопроизводных углеводородов большое влияние на растворимость фторфосфониевых соединений оказывает образование ими водородной связи с р-рителями. Значение K уменьшается с уменьшением способности р-рителя образовывать водородную связь. Образование водородной связи подтверждается результатами изучения спектров поглощения в ИК-области. С укрупнением алкил-радикалов в фторфосфониевом соединении величина K возрастает. В. Коган

50746. **Селективная экстракция углеводородов в жидкой фазе. Часть I. Равновесие в системе ароматический углеводород — парафиновый углеводород — диоксидинитрил (*бис*-(β-цианэтокси)-1,2-этан).** **Рипа, Де-Анджелис, Берти** (Estrazione selettiva in fase liquida di idrocarburi. Parte I. Equilibri di ripartizione di idrocarburi aromatici e paraffinici con un diossidinitrile (bis-(β-cianoetossi)-etano 1,2). Ripa D., De Angelis A., Berti V.), Riv. combust., 1956, **10,** № 11, 803—829 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследованы свойства *бис*-(β-цианэтокси)-1,2-этана (I) в качестве селективного р-рителя для ароматич. углеводородов. Описан синтез I и эксперим. определение растворимости при 25° ряда тройных систем типа ароматич. углеводород — *н*-гептан — **I.** Определены экстрактивная способность и селективность **I,** оказавшегося весьма пригодным для разделения ароматич. углеводородов от неароматич. На основании сравнения данных по растворимости в I и в других р-рителях сделан вывод о перспективности извлечения ароматич. углеводородов из фракций нефти с помощью **I.** Резюме авторов

50747. **Равновесное распределение гидроперекиси кумола между водой и кумолом.** **Ямада, Като** (Partition equilibrium of cumene hydroperoxide between water and cumene. Yamada Shigehiko, Kato Tokio), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29,** № 8, 919—920 (англ.)

Исследовано распределение гидроперекиси кумола (I) между водой и кумолом при 10, 20, 35 и 50°. На основании эксперим. данных вычислялись константы распределения $K = c_2/c_1$, где c_2 — конц-ия I в водн. слое, c_1 — конц-ия в кумольном слое, в *моль/л*. При постоянной т-ре K в пределах ошибок опыта не зависит от конц-ии I. Для зависимости K от T предложена приближенная ф-ла: $K = 1{,}3_4 \cdot 10^{-4} \exp 1580/T$. Теплота переноса 1 моля I из р-ра кумола в воду равна 3,16 *ккал/моль*. С. Бык

См. также: Фазовые переходы 51473. Термохимия 51002. Термодинамика: кристаллов 50487; силикатов 51915; высокополимеров 51485; колл. р-ра 50935; газов 50613; растворов 50831; теплоемкость рутила 51914. Равновесия 50452, 53182. Физ.-хим. анализ систем: металлич. 50559, 50560, 50587, 50717; неорганич. 50452, 50519, 50520, 50522, 50523, 50731, 50732, 51799, 51911, 51912. Приборы и методы 51059, 51060, 51685—51689. Термодинамич. св-ва триметиленоксида 50448

КИНЕТИКА. ГОРЕНИЕ. ВЗРЫВЫ. ТОПОХИМИЯ. КАТАЛИЗ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, А. С. Соколик, А. Б. Шехтер*

50748. **Реакция радикалов в газовых системах.** **Стиси** (Reactions of radicals in gaseous systems. Steacie E. W. R.), J. Chem. Soc., 1956, Oct., 3986—3996 (англ.)

Обзор. Библ. 18 назв. Х. Б.

50749. **Скорости изотопных реакций между метилом и водородом.** **Поланьи** (Rates of isotopic reactions between methyl and hydrogen. Polanyi J. C.), J. Chem. Phys., 1955, **23,** № 8, 1505—1513 (англ.); **Исправления** (Erratum), 1956, **24,** № 2, 493

На основе теории абс. скоростей р-ций вычислены константы скоростей р-ций CH_3 и CD_3 с H_2, HD, DH и D_2, причем поверхность потенциальной энергии для этих р-ций строилась по методу (Gorin и др., J. Chem. Phys., 1939, **7**, 633) и имела впадину ~ 8 *ккал*, соответствующую CH_5. Несовпадение вычисленных и

эксперим. величин констант указывает на неприменимость метода Горина и др. Используя «симметричную» поверхность, на которой отсутствовали энергетич. впадины, авторы получили хорошее совпадение расчетных и эксперим. данных. В. Веденеев

50750. Скорости реакции атомов натрия с ароматическими галогенами. Райдинг, Сканлан, Уорхерст (Rates of reaction of sodium atoms with aromatic halides. Riding F., Scanlan J., Warhurst E.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 10, 1354—1362 (англ.)

Методом диффузионных пламен Поляни определены константы скорости (k) р-ции паров Na с C_6H_5Cl, C_6H_5Br и их монозамещенными, а также с хлор- и бромпиридинами. По характеру влияния заместителя на скорость р-ции все соединения распадаются на две группы. В первой группе, включающей заместители OCH_3, OH, Cl и F, k возрастает в ряду: орто > мета > > пара > без заместителя, во второй группе, включающей заместители CN и $COOCH_3$, k возрастает в ряду орто > пара > мета > без заместителя. Полученные результаты рассмотрены с точки зрения участия ионных структур в переходном состоянии. Для 28 соединений измерена упругость пара при 1-ой—2-х т-рах в области от —40 до 0°. Х. Багдасарьян

50751. Применение радиоактивного углерода C^{14} для исследования окисления углеводородов в газовой фазе. Нейман М. Б., Луковников А. Ф., Феклисов Г. И. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 184—196

Обзор работ авторов по исследованию окисления ряда углеводородов и ацетальдегида с применением изотопа углерода C^{14}. Описано разделение смеси альдегидов и спиртов хроматографич. методом. Для измерения активности $C^{14}O$ и $C^{14}O_2$ применяется счетчик внутреннего наполнения с использованием бутана для приготовления рабочей смеси. Методика применена для изучения вероятности образования альдегидов из различных атомов углеродной цепи при окислении C_3H_8, C_4H_{10} и C_5H_{12} и показано, что CH_2O и CH_3CHO образуются из всех углеродных атомов. М. Нейман

50752. Несколько замечаний относительно линейных уравнений Хамметта, Винштейна и Грюнвальда. Вилпютте-Стейнерт, Фиренс, Ханнарт (Quelques remarques relatives aux équations linéaires de Hammett et de Winstein et Grunwald. Wilputte-Steinert L., m-me, Fierens P. J. C., Hannaert H.), Bull. Soc. chim. belges, 1955, **64**, № 9-10, 628—634 (франц.; рез. англ.)

Предложено ур-ние, обобщающее ур-ние Хамметта (1) и уравнение Винштейна и Грюнвальда (2) для сольволитич. р-ций в р-рах, в виде $\lg k_{Xx} = \alpha(\lg k_{Xo} - \lg k_{Oo})(\lg k_{Ox} - \lg k_{Oo}) + (\lg k_{Xo} - \lg k_{Oo}) + (\lg k_{Ox} - \lg k_{Oo}) + \lg k_{Oo}$ (3). Здесь k — константа скорости; первые индексы означают: X – производные с заместителями (образующие ряд), O — соединение, взятое за стандарт. Вторые индексы у k: x — р-рители, образующие ряд, o — р-ритель, взятый за стандарт, α — константа, равная $\alpha = (m_X - 1)/\sigma_X = (\rho_X - 1)/Y_X$, где ρ_X и σ_X — константы ур-ния (1), а m_X и Y_X — константы ур-ния (2). Ур-ние (3), так же как (1) и (2), выполняется для р-ций, идущих по механизму $S_N 1$. Предполагается, что эти ур-ния могут выполняться также и в другом крайнем случае р-ций нуклеофильного замещения ($S_N 2$ предельно), когда скорость р-ции определяется только образованием новой связи, а стадия разрыва не входит в кинетич. ур-ние. Между этими крайними случаями ($S_N 1$ и $S_N 2$ предельно) лежат р-ции, протекающие по механизму $S_N 2$, характеризующиеся различным соотношением баланса образования — разрыва связи. А. Шилов

50753. Применение высокого давления для исследования механизма химических реакций. Гоникберг М. Г. В сб.: Вопр. хим. кинетики, катализа и реакционной способности. М., Изд-во АН СССР, 1955, 374—382

Обзор работ по влиянию давления на скорость р-ций крекинга и гомог. деструктивного гидрирования толуола в газовой фазе и на скорость изотопного обмена, полимеризации и изомеризации в жидкой фазе. М. Нейман

50754. Химическая кинетика и полярография. Шваббе (Chemische Kinetik und Polarographie. Schwabe Kurt), Abhandl. Sächsisch. Akad. Wiss. Leipzig, 1955, **44**, № 6, 1—19 (нем.)

Полярографический метод анализа применен для ряда кинетич. исследований. Р-ция гидратации C_2H_2 в присутствии солей Hg изучалась путем полярографич. определения ацетальдегида (РЖХим, 1955, 51497). Путем полярографич. определения цитраля изучена скорость его циклизации в парацимол в присутствии 4 н. H_2SO_4 при 25°. Р-ция 1-го порядка, причем константа скорости k пропорциональна активности ионов H^+ и сильно зависит от конц-ии C_2H_5OH (c) в р-ре. При 45° в 1 н. H_2SO_4 $k = 0{,}509 \exp(-0{,}0452\ c)$. Получены эмпирич. зависимости для циклизации цитраля, катализируемой различными к-тами, $\lg k = \lg\alpha + \beta\lg K$ (α и β — константы, K_s — константа диссоциации к-ты) и для катализированного LiOH разложения цитраля на ацетальдегид и метилгептенон $\lg k' = -11 + \lg 1{,}32 + 0{,}72$ pH (k' — константа скорости р-ции при 35°). Полярографич. методом изучена также кинетика окислительно-восстановительных р-ций ряда органич. красок. Результаты опытов удовлетворяют эмпирич. зависимости $\lg k_1 = -c\pi_{1/2} + L = -c'\Delta g^0 + L$, где k_1 — константа скорости, $\pi_{1/2}$ — потенциал полуволны, Δg^0 — термодинамич. потенциал, c, c' и L — константы. М. Нейман

50755. Прикладная химическая кинетика. XV. Взрывные реакции. Юнгерс, Лепренс (Cinétique chimique appliquée. XV. Les réactions explosives. Jungers J. C., Leprince P.), Rev. Inst. franç. pétrole, 1956, **11**, № 11, 1406—1469 (франц.)

Часть XIV см. РЖХим, 1956, 77649.

50756. Реакция в газовой фазе между NO и N_2O_5. Джэк (The gas phase reaction between nitric oxide and nitrogen pentoxide. Jach J.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 1, 41—43 (англ.)

Газофазная р-ция между NO (20 *мм* рт. ст.) и N_2O_5 изучалась по поглощению света при 25° в присутствии CO_2, SF_6, N_2 и CF_4. С ростом конц-ии N_2O_5 от 3 до 12 *мм* рт. ст. константа скорости р-ции k растет от $2{,}0 \cdot 10^{-2}$ до $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ сек.$^{-1}$. В присутствии большого избытка CO_2 (1600 *мм* рт. ст.) k равна $5{,}5 \cdot 10^{-2}$ сек.$^{-1}$ и не зависит от конц-ии N_2O_5 в пределах 2—12 *мм* рт. ст. Полученные результаты согласуются с теорией мономолекулярных р-ций Линдемана. А. Поманский

50757. Образование этана при крекинге пропана. Медведева Н., Нейман М., Торсуева Е. (Formation de l'éthane lors du craquage du propane. Medvedeva Nina, Neiman Moïse, Torsoueva Hélène, m-lle), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 17, 1203—1205 (франц.)

Кинетическим методом (РЖХим, 1956, 9348) проверялась правильность предположения о том, что C_2H_6 при крекинге C_3H_8 образуется в результате рекомбинации радикалов CH_3 (Rice F. O., J. Amer. Chem. Soc., 1931, **53**, 1959). Крекинг C_3H_8 (350 *мм* рт. ст.) с примесью $C_2^{14}H_4$ (3,5 *мм*) и C_2H_6 (2 *мм*) проводился при 574°. Продукты р-ции (CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 и C_3H_6) разделялись хроматографич. методом; определялось их

кол-во и уд. активности C_2H_4 (a) и C_2H_6 (b). Из основного ур-ния кинетич. метода следует, что в точке максимума уд. активности C_2H_6 $a = b$, если единственным предшественником C_2H_6 является C_2H_4. Опыты показали, что действительно в момент времени, отвечающий максимуму b, величины a и b равны, т. е. основное кол-во C_2H_6 получается путем гидрирования C_2H_4, а не путем рекомбинации радикалов CH_3. Этот вывод был подтвержден путем сравнения кол-ва образовавшегося C_2H_4 $c = \int [C_2H_4] d\ln a$ с суммой $[C_2H_4] + [C_2H_6]$. Эти величины оказались равными, что указывает на то, что расходующийся C_2H_4 превращается в C_2H_6. Установлено также, что C_2H_4 не является конечным продуктом р-ции крекинга, как предполагалось раньше. М. Пейман

50758. Пиролиз ацетона. Теоретическое и практическое изучение образования кетена при пиролизе ацетона в лампах с нагретой проволокой. Жибо (Pyrolyse de l'acétone. Étude théorique et pratique d'une lampe à cétène. Gibaud Alain), Ann. chimie, 1955, **10**, juill.-août., 590—636 (франц.)

Распад ацетона на нагретой нихромовой проволоке ($d = 0{,}4$ *мм*, $l = 3{,}5$ *м*) при 700—750° следует брутто-уравнениям: $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_4 + CH_2CO$, $CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_6 + CO$, $CH_2CO \rightarrow CO + {}^1/_2C_2H_4$, $CH_2CO \rightarrow CO + {}^1/_2CH_4 + {}^1/_2C$. Выход кетена увеличивается при увеличении длины проволоки, повышении конц-ии ацетона и понижении глубины р-ции. Средний состав газа (в %): CH_2CO 37,5, CO 10,2, C_2H_4 4, CH_4 46,3 и C_2H_6 2,1. Наряду с газообразными продуктами в небольших кол-вах образуются жидкие продукты р-ции: уксусная к-та, ацетонилацетон, метилэтилкетон и др. С. Поляк

50759. Изучение пиролиза. Часть VI. Конкурирующие направления в пиролизе ацилцианидов и их димерных форм. Беннет, Джонс, Ритчи. Часть VII. Модельные системы для пиролиза поли-(этилентерефталата): 2,2′-дибензоилоксидиэтилэфир, 2-бензоилоксиэтилвинилэфир и некоторые другие винилэфиры. Иэнгар, Ритчи (Studies in pyrolysis. Part VI. Competitive routes in the pyrolysis of acyl cyanides and their dimeric forms. Bennet R. N., Jones E., Ritchie P. D. Part VII. Model systems for the pyrolysis of poly(ethylene terephthalate): 2 : 2′-dibenzoyloxydiethyl ether, 2-benzoyloxyethyl vinyl ether, and certain related vinyl ethers. Iengar H. V. R., Ritchie P. D.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2628—2631; Sept., 3563—3570 (англ.)

VI. В струевых условиях в токе N_2 изучался пиролиз цианистого ацетила (470°, пирексовый реактор), цианистого бензоила (470°, стальной реактор) и α,α-дицианобензилбензоата (500°, пирексовый реактор). При распаде цианистого ацетила выделены: среди газовых продуктов CO (60,3%), ненасыщ. углеводороды (1,3%), N_2 (38,4%) и кетен; в жидкой фракции HCN, ацетонитрил и цианистый ацетил. Образование продуктов предполагается по схеме $CH_3COCN \rightarrow CO + CH_3CN$ (1) и $CH_3COCN \rightarrow HCN + CH_2CO$ (2), причем р-ция (1) преобладает. При пиролизе цианистого бензоила образующийся газ состоит из CO (44%) и N_2 (56%); в жидкости, кроме смолы, выделены бензонитрил и цианистый бензоил. При пиролизе α,α-дицианобензилбензоата выделены: в газе CO, CO_2, HCN и N_2, в жидкости бензол, бензойная к-та, бензонитрил, дифенилмалононитрил, а также смола и твердый углеродистый продукт. Предложена схема р-ции. Г. Капралова

VII. ИК-спектроскопич. и хим. анализами продуктов пиролиза 2,2′-дибензоилоксидиэтилового эфира (**I**) при 450—500° в струе, в пирексовом реакционном сосуде обнаружено, что пиролизат содержит ацетальдегид (**II**), бензойную к-ту (**III**), винилбензоат (**IV**), этилдибензоат (**V**), виниловый эфир, ангидрид бензойной к-ты, стирол, ацетофенон, C_6H_6, C_2H_4, C_2H_2, CH_4, CO и CO_2. Предполагается, что пиролиз **I** включает следующие стадии: 1) расщепление одной из двух эфирных групп **I** с образованием **III** и 2-бензоилоксиэтилвинилэфира (**VI**); 2) расщепление эфирной группы **VI** с образованием **IV** и **II** или же **III** и **IV** и диспропорционирование **VI** с образованием **V** и 1,2-дивинилоксиэтана; 3) дальнейший крекинг всех продуктов, образовавшихся в стадиях 1 и 2. Анализ продуктов проводившегося в тех же условиях пиролиза **VI**, а также дивинил-, *н*-бутилвинил- и изобутилвинилэфиров подтверждает схему, предложенную для пиролиза **I**. Наличие C_2H_4 в продуктах пиролиза, по мнению авторов, указывает на то, что пиролиз, или по крайней мере некоторые его стадии, протекают по радикально-цепному механизму. Обсуждено отношение полученных результатов к пиролизу технич. поли-(этилентерефталата). Часть V см. РЖХим, 1957, 40663. Г. Королев

50760. Об окислении и самовоспламенении парафиновых углеводородов в газовой фазе. Фрелинг, Дюльё (Sur l'oxydation et l'inflammation spontanée en phase gazeuse des hydrocarbures paraffiniques. Fréling Eugène, Dugleux Pierre), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 20, 2462—2465 (франц.)

Анализ данных по самовоспламенению парафиновых углеводородов приводит авторов к выводу, что конц-ия углеводорода, соответствующая максим. скорости окисления, понижается с повышением т-ры, приближаясь к стехиометрической. Принимая, что с повышением т-ры происходит постепенный переход от р-ции через перекиси ROOH к р-ции через перекисные радикалы ROO и через окислительный крекинг с разрывом связей C—C, авторы определяют конц-ии, соответствующие миним. значению т-ры воспламенения в различных температурных зонах. Результаты расчета сопоставлены с опытными данными. А. Соколик

50761. Влияние комплексообразования на гомогенное восстановление молекулярным водородом солей двухвалентной ртути в водных растворах. Коринек, Халперн (Effects of complexing on the homogeneous reduction of mercuric salts in aqueous solution by molecular hydrogen. Korinek G. J., Halpern J.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 10, 1372—1381 (англ.)

При 65—123°, в автоклаве, под давл. 4—10 *атм* H_2, в водн. р-рах изучалась кинетика восстановления солей Hg (2+) до Hg (1+) или до металлич. Hg. Предполагается, что лимитирующей стадией всех этих р-ций является активация H_2 при бимолекулярном взаимодействии с Hg (2+). В случае $Hg(NO_3)_2$ и $Hg(ClO_4)_2$ константы скорости ($k = 0{,}397$ *л/моль сек* при 86°) равны между собой и не зависят от конц-ии добавки того же аниона. По мнению авторов, это обусловлено тем, что в обоих случаях агентом, активирующим H_2, является ион Hg^{2+}. Добавление аниона SO_4^{2-} увеличивает k, причем при $[SO_4^{2-}] > 0{,}25$ *моль/л* k достигает предельной величины 0,69 *л/моль сек* при 86°. В случае $HgCl$ $k = 0{,}0075$ (123°) и $HgBr$ $k = 0{,}005$ (123°); с увеличением $[Cl^-]$ или $[Br^-]$ k также возрастает до предельного значения. В случае $Hg(CH_3COO)_2$ $k = 1{,}3 \cdot 10^{10} \exp[-19\,400/RT]$ и $Hg(C_2H_5COO)_2$ $k = 0{,}021$ (90,2°); k линейно возрастает с увеличением конц-ии соответствующих анионов. В случае $Hg(En)_2^{2+}$, $k = 0{,}003$ (123°) и при наличии избытка En в р-ре добавки $OH^- > CO_3^{2-} > C_2H_5COO^-$, $CH_3COO^- > ClO_4^-$ увеличивают k, причем эффективность их возрастает в порядке увеличения основности. Реакционная способность комплексов как активаторов H_2 убывает в том же порядке, в котором возрастает их стабильность: $HgSO_4 > Hg^{2+} > Hg(CH_3COO)_2$, $Hg(C_2H_5COO)_2 > HgCl_2 > HgBr_2 > Hg(En)_2^{2+}$. Результаты обсуждены с точки зрения следующего механизма восстановления при активация H_2 ионом Hg^{2+}: $Hg^{2+} + H_2 \rightarrow Hg^0 + 2H^+$ (медленно). $Hg^0 + Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+}$ (быстро). Г. Королев

50762. Кинетика гидратации в щелочной среде триметафосфата натрия. Инделли (Misure cinetiche sull'idratazione alcalina del trimetafosfato di sodio. Indelli Antonio), Ann. chimica, 1956, 46, № 5-6, 367—386 (итал.)

Кондуктометрическим исследованием р-ции между Na-триметафосфатом и NaOH установлено, что р-ция протекает по 2-му порядку и константа скорости р-ции выражается ур-нием $\lg k = \lg k_0 + c\sqrt{\mu}$ (где μ — ионная сила), формально аналогичным ур-нию Брёнштеда, однако коэфф. c равен приблизительно $^1/_3$ от значения, предсказываемого теорией, и его изменение с т-рой противоположно ожидаемому на основании теории ионного взаимодействия. На основании криоскопич. исследования водн. р-ров Na-триметафосфата с учетом коэфф. активности NaOH показано, что при больших разведениях скорость р-ции точно описывается ур-нием Брёнштеда. При экстраполяции результатов, полученных при различных т-рах, к значению $\mu = 0$ для энергии активации получена величина 18,2 *ккал/моль*.
В. Щекин

50763. Инициированное персульфатом окисление виниловых мономеров в водных растворах. Дайер, Пиккетт, Страус, Уоррелл (The persulfate — initiated oxidation of vinyl monomers in aqueous solutions. Dyer Elizabeth, Pickett Oscar A., Jr, Strause F., Worrell Howard E., Jr), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3384—3388 (англ.)

Кинетика окисления акрилонитрила (I), метилвинилкетона (II) и метакрилонитрила (III) молекулярным O_2 в водн. р-ре в присутствии $K_2S_2O_8$ изучалась при 50° по поглощению O_2 и полярографически. Главный продукт окисления I — глицеронитрил (IV) — образуется, по мнению авторов, в результате распада неустойчивой в водн. р-ре полимерной перекиси (ПП) I. Обнаружены также HCN, HCOOH, CO_2 и гликолевая к-та, которые образуются в результате обратимого распада IV. Из продуктов окисления II идентифицированы только CO, CO_2 и HCOOH. В продуктах окисления III обнаружены: значительное кол-во ПП, HCN, CH_2O и циангидрин оксиацетона. Образование их также объясняется распадом ПП. Кинетика р-ций описывается ур-ниями $-d[M]/dt = K'[K_2S_2O_8]^a\ [M]^b - d[O_2]/dt = -d[O_2]/dt = K''[K_2S_2O_8]^c\ [M]^d$, где a, b, c и d — дробные числа. Такая зависимость согласуется с представлением, что основным процессом является сополимеризация M и O_2, инициированная распадом $S_2O_8^{2-}$ и р-цией $S_2O_8^{2-}$ с молекулой мономера. Д. Кнорре

50764. Кинетика гидролиза циановой кислоты. Эймелл (Kinetics of the hydrolysis of cyanic acid. Amell Alexander R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6234—6238 (англ.)

Скорость гидролиза KCNO в кислой среде определялась по скорости добавления р-ра HCl при постоянном pH. Начальная скорость w гидролиза зависит от конц-ии цианата c, а не от ионной силы р-ра и может быть представлена ур-нием $w_0 = k_1(HOCN) + k_2(OH^-)\cdot(HOCN)^2$; $k_1 \times 10^2$ в (мин.$^{-1}$) равна 6,4 при 20°, 9,0 при 28° и 15,5 при 35°, а $k_2 \times 10^{-4}$ (*л/моль мин.*) равна 0,59 при 20°, 2,9 при 28° и 5,3 при 35°. Найдена константа K ионизации HOCN. Теплота и свободная энергия диссоциации равны соответственно 1,3 и 5 *ккал/моль*.
Г. Капралова

50765. Влияние растворителя на разложение нитроамида, катализированное диметиланилином. Калдин, Пикок (Solvent effects in the decomposition of nitramide catalyzed by dimethylaniline. Caldin E. F., Peacock J.), Trans. Faraday Soc., 1955, 51, № 9, 1217—1231 (англ.)

По методу, описанному ранее (Bell, Caldin, Trans. Faraday Soc., 1952, 47, 50), измерены скорости разложения NH_2NO_2 при 10—65° в следующих р-рителях (первая цифра — каталитич. константы (k) в *л/моль сек*; вторая — энергия активации (E) в *ккал/моль*; третья — $\lg A$ (A — предэкспонент)): дибутиловый эфир $5{,}2\cdot10^{-4}$ (45°), 18,4, 9,3; бензонитрил $10{,}6\cdot10^{-4}$ (25°), 16,2, 8,9; нитробензол $35{,}8\cdot10^{-4}$ (25°), 14,9, 8,5; бензол $46{,}1\cdot10^{-4}$ (25°), 11,6, 6,1; дифениловый эфир $71{,}1\cdot10^{-4}$ (27°), 12,0, 6,6; *м*-крезол $1950\cdot10^{-4}$ (20°), 14,8, 10,3; хлорбензол $139\cdot10^{-4}$ (25°), 12,3, 7,2. Полученные результаты обсуждены с точки зрения электростатич. теории и теории сольватации. Изучена кинетика разложения NH_2NO_3 в бензоле в присутствии различных катализаторов (анилина, метил-, диметил-, этил- и *м*-хлоранилинов); сравнением рассчитанной по этим данным величины показателя степени α в ур-нии Брёнстеда с α для разложения NH_2NO_2, катализированного аминами, в других р-рителях установлено, что величина α зависит от природы р-рителя. Путем сопоставления большого числа литературных данных по влиянию р-рителей на кинетику р-ций, включающих ионную стадию, показано, что электростатич. теория непригодна для таких р-ций и что р-рители можно подразделить на 3 группы: ароматические (при переходе от одного р-рителя этой группы к другой E почти не меняется, а k и A возрастают с увеличением диэлектрич. постоянной (D) р-рителя), алифатические (E и A в таких р-рителях больше, а k меньше, чем в ароматич. р-рителях с той же D) и гидроксильные (E, A и k больше, чем для ароматических). Различие E и A в различных р-рителях может быть отнесено за счет изменения условий сольватации. Г. Королев

50766. Исследование кинетики автоокисления Δ^3-карена. Ерофеев Б. В., Чирко А. И., Уч. зап. Белорусск. ун-т, 1956, вып. 29, 3—14

Кинетика автоокисления Δ^3-карена (I) изучалась по поглощению O_2 при 25—65°. В качестве инициаторов применялись ацетаты Co и Mn, стеарат Co, MnO и MnO_2. Добавка 0,5% стеарата Co снижает энергию активации окисления I с 21,4 (неинициированная р-ция) до 9,5 *ккал/моль*. Начальная скорость автоокисления I в смеси с бензолом пропорциональна мол. доле I в степени 2,5. Максим. скорость р-ции растет при увеличении конц-ии инициатора до 1% и падает при дальнейшем увеличении конц-ии инициатора. В опытах с добавкой уксуснокислого Mn показано, что последний превращается в MnO и уксусную к-ту. Авторы считают, что образование этих в-в происходит по схеме $MX + RH \rightarrow M + R + HX$, $M + {}^1/_2O_2 \rightarrow MO$. З. Майзус

50767. Окисление бензола. Норриш, Тейлор (The oxidation of benzene. Norrish R. G. W., Taylor G. W.), Proc. Roy. Soc., 1956, A234, № 1197, 160—177 (англ.)

В струе при атмосферном давлении изучено окисление C_6H_6 при 680—685° и пиролиз при 685—900°. Окисление смесей (в скобках давл. в *мм* рт. ст.) C_6H_6 (96) O_2 (80) N_2 (584) протекает автокаталитически; уменьшение конц-ии C_6H_6 и увеличение конц-ий образующихся при окислении C_6H_6 продуктов (C_6H_5OH, CO, CO_2, H_2O, H_2) происходит до момента полного выгорания O_2, после чего конц-ии всех в-в в системе больше не меняются. При увеличении конц-ии O_2 расход C_6H_6 и выход продуктов р-ции увеличиваются, причем кол-во образующегося C_6H_5OH проходит через максимум, соответствующий конц-ии O_2 при самовоспламенении смеси. В продуктах окисления C_6H_6 качественно идентифицированы также катехол, хинол, дифенил, антрацен, C_2H_2 и другие C_2-углеводороды, CH_2O, HCOOH и следы CH_4; перекиси не обнаружены. В продуктах пиролиза C_6H_6 найдены дифенил, H_2, C_2H_2 и другие C_2-углеводороды. Добавки > 10% O_2 полностью ингибируют образование дифенила. Авторы предполагают, что молекула C_6H_6 последовательно гидроксилируется

до дигидроксибензола, а затем распадается на части, дальнейшее окисление которых представляет собой разветвленно-цепной процесс, аналогичный р-ции окисления алифатич. углеводородов. В низкотемпературной области (200—600°) окисление C_6H_6 не происходит.
Г. Королев

50768. **О влиянии π-электронов в молекулах углеводородов на изотопный обмен водорода в них при катализе амидом калия. Шатенштейн А. И., Израилевич Е. А.,** Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 2, 294—297

В развитие прежних работ (РЖХим, 1955, 45507; 23295) по дейтерообмену между этиленовыми углеводородами и жидким дейтероаммиаком, катализируемого KND_2, исследован обмен в 2-метилоктене-2, нонене-4, тридецене-6. В этих углеводородах на D обмениваются все атомы H; т. е. в алкенах с прямой цепью углеродных атомов происходит полный обмен H независимо от длины цепи и положения двойной связи. Опыты с аллилциклогексаном показали, что наличие двойной связи в боковой цепи обеспечивает полный обмен H в молекуле алициклич. углеводорода, а опыты с пропилциклогексеном говорят о том, что если двойная связь находится в цикле, то обмениваются все атомы H не только в цикле, но и в боковой цепи. Указанные явления связываются с возможной изомеризацией ненасыщ. углеводородов при действии KND_2. Сопоставляется гомог. и гетерог. катализ основаниями и другими катализаторами. В гидриндене и фенилциклогексане наряду с атомами H ароматич. кольца происходит обмен на D атомов H алифатич. α-CH-связей. Это согласуется с прежними наблюдениями над дейтерообменом между ND_3 и тетралином или алкилбензолами (РЖХим, 1955, 9218) и объяснено эффектом σ,π-сопряжения.
А. Шатенштейн

50769. **Обмен Cl^{36} между хлор-ионом и хлорокисью фосфора, треххлористым мышьяком или хлорокисью селена. Льюис, Соуэрби** (Exchange of chlorine-36 between chloride ion and phosphorus oxychloride, arsenic trichloride, or selenium oxychloride. Lewis J., Sowerby D. B.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 336—342 (англ.)

Установлено, что полный обмен Cl^{36} между хлористым тетраэтиламмонием (I) и $POCl_3$, хлористым тетраметиламмонием и $AsCl_3$ и KCl или NaCl с $SeOCl_2$ протекает нацело за несколько минут. Скорость обмена Cl^{36} между I и $POCl_3$ в р-ре в ацетонитриле и $CHCl_3$ пропорциональна [I] и $[POCl_3]$, причем константа скорости (*л. сек*$^{-1}$ *моль*$^{-1}$) в ацетонитриле при —20° равна 2, в $CHCl_3$ при 25° 0,035, а энергии активации равны соответственно 13,5 и 17,6 *ккал/моль*. Авторы считают, что обмен идет не в результате самоионизации р-рителя, а, по-видимому, через промежуточный ион $POCl_4^-$.
Д. Кнорре

50770. **Кинетика разложения малоновой кислоты в ароматических аминах. Кларк** (The kinetics of the decomposition of malonic acid in aromatic amines. Clark Louis Watts), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 9, 1340—1341 (англ.)

Р-ция разложения малоновой к-ты (I) в анилине и пиридине имеет 1-й порядок. Константы скорости при 140° (сек.$^{-1}$, первая цифра) и энергии активации (*ккал/моль*, вторая цифра) равны соответственно в анилине 0,0050; 22,8 и в пиридине 0,0126; 26,0. Разложение I при 140° в анилине в 21, а в пиридине в 52 раза быстрее, чем разложение расплавленной I. Д. Кнорре

50771. **Восстановление нитробензола с помощью $TiCl_3$. Имото, Накамура, Хамагути** (三鹽化チタンによるニトロベンゼンの還元過程. 井本英二, 中村喜光, 浜口隆也), 工業化學雑誌, Kogё karaky дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 1, 95—98 (японск.)

Исследовано восстановление $C_6H_5NO_2$ в присутствии $TiCl_3$ в смеси $HCl + C_2H_5OH$. Предложен механизм р-ции.

Chem. Abstrs, 1957, **50**, № 2, 1052. Katsuya Inouye

50772. **Жидкофазная реакция окиси пропилена с метанолом. Пекорини, Банкеро** (Propylene oxide — methanol liquidphase reaction. Pecorini H. A., Banchero J. T.), Industr. and Engng Chem., 1956, **48**, № 8, 1287—1297 (англ.)

Кинетика р-ции окиси пропилена (I) с CH_3OH изучалась в стеклянном реакторе при атмосферном давлении и в реакторе из монель-металла при давл. $\leqslant 17$ *атм* и 35—100° в присутствии NaOH. За ходом р-ции наблюдали путем ацидиметрич. определения конц-ии I и по изменению показателя преломления системы. Р-ция велась в избытке CH_3OH, так что основным продуктом был метоксипропанол (II) и до 3% метоксидипропиленгликоля (III). Скорости образования II и III равны $3{,}24 \cdot 10^{13} \exp(-17\,800/RT)\,[NaOH]_0\,[I]\,[II]/n_t$ и $3{,}15 \cdot 10^{10} \times \exp(-14\,600/RT)\,[NaOH]_0\,[I]\,[II]\,n_t$, где n_t — суммарное число молекул на 100 *г* смеси, время — в часах, конц-ии — в молях на 100 *г* смеси. В отсутствие NaOH образование III идет со скоростью $2{,}5 \cdot 10^{8} \exp(-16\,900/RT)\,[I]\,[II]/n_t$, которая становится соизмеримой со скоростью катализированной р-ции лишь при конц-ии NaOH $< 0{,}015$. По мнению авторов, реакция идет путем присоединения иона CH_3O^- к I.
Д. Кнорре

50773. **Исследование реакции Меншуткина. I. Кинетика реакции хинолина с йодистым метилом в салициловом альдегиде. Ли Цзо-цзунь, Ли Ван-чан, Сунь Чэн-э** (Меншуткин 反應的研究. I. 喹啉—碘甲烷在水楊醛中的反應動力. 李作駿, 李旺長, 孫承諤), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta chim sinica, 1956, **22**, № 5, 386—390 (кит.; рез. англ.)

Константы скорости 2-го порядка р-ции между хинолином и йодистым метилом в салициловом альдегиде, определенные кондуктометрич. методом, при 25, 35 и 45° соответственно равны: $4{,}37 \cdot 10^{-3}$, $9{,}57 \cdot 10^{-3}$ и $19{,}8 \cdot 10^{-3}$ *л/моль сек*; энергия и энтропия активации равны соответственно 14,2 *ккал/моль* и 32 энтр. ед.
Резюме авторов

50774. **Кинетика ароматического галогенирования. III. Йодирование n-хлоранилина хлористым йодом. Берлинер** (Kinetics of aromatic halogenation. III. The iodination of *p*-chloroaniline with iodine monochloride. Berliner Ernst), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3632—3637 (англ.)

Кинетика р-ции n-хлоранилина (I) с JCl изучалась при 12—35° в водн. р-ре в присутствии $HClO_4$ и NaCl путем йодометрич. определения непрореагировавшего JCl. Продуктами р-ции являются 2-йод-4-хлоранилин (II) и незначительное кол-во (до 10% от II), 2,6-дийод-4-хлоранилина. При достаточном избытке Cl^- — р-ция 1-го порядка по I и JCl. Константа скорости k при 35° в 0,4 *M* $HClO_4$ и 0,4 *M* NaCl 0,137 *л моль*$^{-1}$ *сек*$^{-1}$, энергия активации 16,5 *ккал/моль*. При конц-иях $HClO_4$ 1—5 *M* наблюдается линейная зависимость $\lg k$ от функции кислотности с наклоном 1,17. Величина k пропорциональна $K_1/(K_1 + [Cl^-])\,[Cl^-]$ (K_1 — константа равновесия р-ции $JCl_2^- \rightleftarrows JCl + Cl^-$) и падает с ростом ионной силы р-ра. Зависимость от $[H^+]$ и $[Cl^-]$ указывает, что амин реагирует в форме свободного основания и что йодирующим агентом является не JCl, а, по-видимому, ионы H_2OJ^+, образующиеся по р-ции $JCl + H_2O \rightleftarrows H_2OJ^+ + Cl^-$. Часть II см. J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4307.
Д. Кнорре

50775. **Кинетика образования шиффовых оснований. Сообщение 3. Реакция α-фенилэтиламина с n-хлорбензальдегидом. Кресе, Беккер** (Zur Kinetik der Bildung Schiffscher Basen. 3. Mitt.: Reaktion von α-Phenyläthylamin mit *p*-Chlorbenzaldehyd. Kresze

5*

Günter, Becker Kurt), Z. Naturforsch., 1957, **12b**, № 1, 45—46 (нем.)

Кинетика р-ции α-фенилэтиламина с *n*-хлорбензальдегидом изучалась поляриметрически. При 30° константа скорости р-ции (*л/моль мин*) в метаноле, *н*-бутаноле, диметилформамиде, диоксане и ацетоне равна соответственно 0,39; 0,12; 0,11; 0,032 и 0,015. Р-ция катализируется к-тами, причем с уменьшением pH равновесие сдвигается в сторону исходных в-в. В буферном р-ре пиридин — хлоргидрат пиридина с pH 3,42 или 4,05 при 30° равновесие полностью сдвинуто в сторону исходных в-в. В основной среде (алкоголяты Ва или Na) р-ция идет несколько медленнее, чем в нейтральной. Сообщ. 2 см. РЖХим, 1956, 39052. Д. Кнорре

50776. Реакция разветвления. I. Передача цепи стирольным радикалом через тиол, спирт и нитрил. Мортон, Кала, Пиирма (The branching reaction. I. Chain transfer of styrene with thiol, alcohol and nitrile. Morton Maurice, Cala J. A., Piirma Irja), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5394—5398 (англ.)

Иследована полимеризация стирола в присутствии 2-метил-2-пропантиола (I), 2-метилпропионитрила (II), 2-пропанола (III) и 2-метил-2-пропанола (IV) при 60—130°. Получены следующие значения для $k_{пер}/k_p$ при 100° (первая цифра) и $E_{пер}-E_p$ (*ккал/моль*): I 1,8, —3,4; II $2,7\cdot10^{-4}$, 2,6; III $1,7\cdot10^{-4}$, 4,7; IV $5,5\cdot10^{-5}$, 6,0 (k и E-константа скорости и энергия активации р-ций передачи цепи и роста). Определено влияние изотопного эффекта на скорость передачи цепи в случае 2-дейтерооксипропана, 2-дейтероокси-2-дейтеропропана и 2-дейтероокси-2-метилпропана. Сделан вывод, что в случае вторичных спиртов передача цепи происходит в результате отрыва вторичного атома водорода, а в случае третичных спиртов — через водород группы ОН.

А. Праведников

50777. Теневое изображение плоского пламени. Уэйнберг (The shadowgraph of a flat flame. Weinberg F. J.), Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, № 1203, 510—517 (англ.)

На основании аналитич. исследования распределения интенсивности освещенности в теневом изображении плоского пламени автор делает вывод, что относительное повышение т-ры T/T_0, соответствующее минимуму и максимуму освещенности, зависит от расстояния d от оси пламени до экрана. При расположении экрана вблизи пламени $T/T_0 = 1,14$ в зоне максим. освещенности и 2,19 в зоне миним. освещенности. Соотношение для $d = \infty$ (РЖХим, 1957, 30029) применимо с точностью до 1%, начиная с $d > (k_0Mc_0)^2(1/D\delta_0)\times$ $\times\,481$, где D — диаметр плоского пламени, M — массовая скорость горения, $\delta = n-1$ (n — показатель преломления), c — теплоемкость, k — теплопроводность.

А. Соколик

50778. Исследование зоны пламени. II. Применимость одноразмерной модели к фронту трехразмерных ламинарных бунзеновских пламен. Фристром (Flame zone studies. II. Applicability of one-dimensional models to three-dimensional laminar Bunsen flame fronts. Fristrom Robert M.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 4, 888—894 (англ.)

Методом трассирующих частиц определялось изменение скорости течения газа в зоне пламени пропано-воздушных смесей различного состава при давл. 0,25 и 0,5 *атм* в горелке с горизонтальным профилем скоростей. Исследовались 3 типа пламени — формы прямого и обратного конуса и бутонообразной формы. Для различных участков поверхности фронта пламени сохраняются неизменными профиль скоростей в зоне пламени, относительные изменения сечения трубки тока и профиля изменения плотности, вычисленного по этим двум величинам. Полученные данные указывают на применимость к исследованным типам пламен одноразмерной модели. Отмечается необходимость в теории пламени учитывать расширение сечения трубки тока при прохождении через зону пламени. Часть I см. РЖХим, 1955, 7191.

А. Соколик

50779. ИК-спектры углеводородных пламен, снятые с высокой разрешающей силой. Бенедикт, Плайер (High-resolution spectra of hydrocarbon flames in the infrared. Benedict W. S., Plyler Earle K.), Nat. Bur. Standards Circ., 1954, № 523, 57—73 (англ.)

С помощью горелки обычного типа и ИК-спектрометра с дифракционной решеткой и сернистосвинцовым фотосопротивлением получены колебательно-вращательные спектры H_2O, CO_2, CO и OH и электронные спектры C_2 и CN в области 1—2,6 μ. Система полос $CN\,^2\Pi_i - {}^2\Sigma^+$ в спектре внутреннего конуса богатой смеси $C_2H_2 + O_2$ представляет собой 2 слабые побочные и 6 сильных ветвей. Возможность оценки по интенсивностям вращательной т-ры (~2500° K) свидетельствует об отсутствии больших отклонений от термич. равновесия между вращательными уровнями. Полосы ($v' = 1 \to v'' = 0$) и ($0 \to 0$) системы ${}^1\Pi_u \to {}^1\Sigma_u^+$ радикала C_2 проявляются при тех же условиях, что и CN. Вращательная структура хорошо разрешена, из-за наличия всего трех ветвей (Q, P и R) и выпадению линий с нечетным J (из-за нулевого спина ядра C^{12}). Оценка т-ры дает величину 2600 ± 200° K. Конц-ия CN и C_2 приближенно оцененная по интенсивностям и вероятностям переходов, на несколько порядков выше вычисленной по термодинамич. данным. Следовательно, эти радикалы образуются в результате хим. р-ции и их излучение представляет хемилюминесценцию. В спектре CO_2 колебательная структура почти не разрешается, что обусловлено малой величиной колебательного кванта (667 $см^{-1}$) и резонансом Ферми, приводящим к появлению большого числа интенсивных переходов. Наиболее интенсивные полосы в области 1—2,6 μ принадлежат H_2O. Это основное колебание ν_3 (4000—4250 $см^{-1}$) и комбинационные тона $\nu_3 + \nu_2$ (4400—5900 $см^{-1}$) и $\nu_1 + \nu_3$ (6300—7500 $см^{-1}$). Колебательные и вращательные состояния находятся в термич. равновесии, т-ра ~2500° K. Авторы отмечают, что вычисление т-ры тех же самых пламен по интенсивностям видимых и УФ-спектров приводит к величине ~3000° K. Это обусловлено меньшим временем жизни возбужденного состояния и, следовательно, большими отклонениями от термич. равновесия.

Р. Васильев

50780. Спектроскопическое исследование энергетических распределений радикалов OH, C_2 и CH в ацетилено-кислородных пламенах. Бройда, Хит (Spectroscopic survey of energy distributions of OH, C_2, and CH radicals in low pressure acetylene-oxygen flames. Broida Herbert P., Heath Donald F.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 223—229 (англ.)

Исследованием распределения интенсивностей спектральных линий, испускаемых электронновозбужденными радикалами OH, C_2 и CH, определены эффективные неравновесные «т-ры» в различных точках пламени в различных условиях. Показано существование новой области у основания светящейся зоны, которая составляет ~0,1 толщины светящейся зоны и характеризуется относительно большим излучением C_2 и CH по сравнению с OH. В этой области вращательные и колебательные «т-ры» C_2 и CH много выше чем «т-ры» в других точках пламени. Сразу за новой областью вращательная «т-ра» OH очень высока (9000° K) и не зависит от давления в пределах 1—6 *мм* рт. ст. При уменьшении отверстия горелки в 2 раза интенсивности излучения OH, C_2 и CH уменьшаются в 50 раз.

Е. Франкевич

50781. **Исследование холодных пламен отборочным методом. Вильямс, Джонсон, Кархарт** (Sampling studies of cool flames. Williams K. G., Johnson J. E., Carhart H. W.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 12, 2528—2532 (англ.)

В стационарном холодном пламени (ХП), образующемся в потоке смеси 4% *н*-гексана + 9% O_2 + 87% N_2 в нагретой трубе диам. 25 *мм*, определялись профили т-р (с помощью передвижной термопары) и конц-ии O_2 в различных сечениях зоны ХП. Профили O_2 вдоль зоны ХП варьируют в широких пределах в зависимости от линейной скорости газа в отборочной трубке (т. е. от времени пребывания в ней пробы газа), что указывает на развитие холоднопламенных р-ций в отборочных стеклянных трубках диам. > 0,6 *мм*. В связи с этим изучалось влияние скорости течения газа в отборочной трубке, ее диаметра и т-ры стенок на профиль O_2 в реакционной трубе. Авторы считают, что холоднопламенный процесс состоит из двух последовательных фаз: разветвленной цепной р-ции в объеме и р-ции на поверхности, возникающей при появлении промежуточных или конечных продуктов объемной р-ции. А. Соколик

50782. **Исследование реакций в сгоревших газах струйным методом. Франце** (Untersuchung von Reaktionen in Verbrennungsgasen mittels einer Strömungsmethode. Franze C.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, 10, № 3-4, 161—164 (нем.)

Струя продуктов сгорания смеси CO-H_2-O_2, исходящая из пламени горелки, пропускалась через кварцевую трубку длиной ~1 *м*, помещенную в печь, постоянная т-ра (1300° К) в которой сохранялась на участке $l_0 \approx 6$ *см*. К струе пламенных газов, состав которых соответствует равновесию водяного газа, в начале реакционной трубки добавлялись различные кол-ва H_2 и по изменению его конц-ии $\Delta[H_2]$ к концу l_0 определялась скорость превращения $R_{H_2} = \Delta[H_2]/\Delta t$, где $\Delta t = l_0/v$, v — скорость течения газа в трубе. Изменение R_{H_2} в области 1134—1272° К дает эффективную энергию активаций 72,2 *ккал/моль*. А. Соколик

50783. **Искровое зажигание в газовом потоке. Кимура, Кумагаи** (Spark ignition of flowing gases. Kimura Itsuro, Kumagai Seiichiro), J. Phys. Soc. Japan, 1956, 11, № 5, 599—604 (англ.)

Искровое зажигание в струе газо-воздушной смеси (городского газа) исследовалось в ламинарном потоке с равномерным профилем скоростей в сопле и в турбулентном потоке в трубе диам. 5 *мм*. Миним. сила тока (I), необходимая для воспламенения в ламинарном потоке понижается с возрастанием скорости потока до перехода в турбулентное течение, для которого I повышается с ростом скорости. С понижением скорости потока сокращается длительность разряда, а при переходе через крит. скорость наблюдается разделение искры на серию последовательных разрядов. Возрастание воспламеняющей способности искры с повышением скорости потока в ламинарных условиях объясняется смещением очага пламени из электродной зоны и уменьшением теплопотерь в электроды, а снижение воспламеняющей способности при возрастании скорости турбулентного потока — усилением эффекта турбулентной диффузии. А. Соколик

50784. **Влияние температуры края горелки на обратный проскок турбулентных пламен в водородо-кислородных смесях. Боллингер, Эдзе** (Effect of burner-tip temperature on flash back of turbulent hydrogen-oxygen flames. Bollinger Loren E., Edse Rudolph), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 802—807 (англ.)

Путем измерения т-ры края горелки (ТГ) и градиента скорости (ГС), при которых происходит проскок пламени в смесях H_2-O_2 при атмосферном давлении, исследовалось влияние материала, диаметра, толщины стенок и формы горелки, а также окружающей среды на крит. условия проскока. Исходя из равенства движущая сила — перепад давления и сопротивление — сила трения для стационарного течения ГС определяется: для ламинарного течения при коэфф. трения $\lambda = 64/\mathrm{Re}$ из ур-ния $g^l = 8\bar{u}_g/d$, для турбулентного течения при $\lambda = 0{,}3164/(\mathrm{Re})^{0,25}$ из ур-ния $g^t = [0{,}03955(\mathrm{Re})^{0,75}](\bar{u}_g)^2/\nu$, где $\bar{u}_g$ — средняя линейная скорость газа, d — диаметр горелки, ν — кинематич. вязкость. Вычисленные таким образом ГС и ТГ в закрытой камере на 25% выше, чем в открытом пламени. В закрытой камере ГС растет с диаметром и толщиной стенок горелки; ТГ для бедной смеси определенного состава постоянна при неизменных теплопроводности материала и толщине стенок горелки и не зависит от диаметра. С усилением охлаждения ГС понижается, что подтверждает эффективность охлаждения для повышения стабильности пламен. ГС резко снижается при переходе от цилиндрич. к сопловой горелке, что авторы связывают с уменьшением зоны пониженных скоростей у стенок. А. Соколик

50785. **Влияние водорода на пламена окиси углерода с кислородом. Слотмакерс, Ван-Тиггелен** (The influence of hydrogen on carbon monoxide oxygen flames. Slootmackers P. J., Van Tiggelen A.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, 65, № 5-6, 425—434 (англ.; рез. франц.)

Приводятся результаты систематич. измерений скорости горения (v_0) и т-ры пламени (T) для смесей CO-H_2-O_2-N_2 стехиометрич. состава. При постепенном замещении CO на H_2 наблюдается плавное возрастание v_0 при относительно слабом повышении T. Используя предложенную ранее ф-лу (РЖХим, 1956, 64519) для зависимости v_0 от T, авторы вычислили энергии активации, которые снижаются с возрастанием отношения $H_2 : (CO + H_2)$ от 22 *ккал* для чистого CO до 18 *ккал* для чистого H_2 при одновременном увеличении кажущегося порядка р-ции разветвления цепи с 2 до 3. А. Соколик

50786. **О распространении пламени во взрывчатых газовых смесях. III. Распространение пламени в смесях метана в атмосфере с азотом, гелием и аргоном. Сандри** (On flame propagation in explosive mixtures of gases. III. Flame propagation in mixtures of methane and nitrogen air, helium air, and argon air. Sandri Robert), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 3, 331—337 (англ.)

Общая теория распространения пламени (ч. II см. РЖХим, 1957, 30027) применена к горению CH_4 в воздухе, а также при замене в последнем N_2 на He и Ar. Принимая в качестве лимитирующей стадии р-цию $CH_4 + O \rightarrow H_2O + CH_2$ с энергией активации ~3500 *ккал/моль*, автор определяет скорость распространения пламени как собственное значение ур-ния баланса тепла (методом численного интегрирования). Вычисленные значения скорости пламени совпадают с экспериментальными. А. Соколик

50787. **Влияние бромистого метила на пламена. Часть 2. Диффузионные пламена. Симмонс, Вулфхард** (The influence of methyl bromide on flames. Part 2. Diffusion flames. Simmons R. F., Wolfhard H. G.), Trans. Faraday Soc., 1956, 52, № 1, 53—59 (англ.)

Исследовалось влияние CH_3Br на диффузионные пламена воздушных смесей CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, H_2 и CO при добавлении CH_3Br либо к топливу, либо к воздуху. Так как тушащая конц-ия CH_3Br растет с уменьшением скорости потока, то определялась максим. тушащая конц-ия, при которой достигается тушение пла-

менп для любой скорости потока. Тушащее действие (ТД) CH_3Br при введении его с воздухом больше, чем при введении с топливом, а тушащая конц-ия при добавке в воздух такая же, как в пламенах перемешанных газов (часть I, РЖХим, 1956, 67914). Изучение спектров плоских диффузионных пламен приводит к выводу, что введение CH_3Br, особенно с воздухом, изменяет структуру пламени, образуя дополнительную реакционную зону с полосами возбужденного Br_2^*, которые отсутствуют при введении в воздух Br_2. Образование Br_2^* авторы связывают с рекомбинацией атомов Br, образующихся при распаде CH_3Br, а ТД его в этих условиях — с расходом воздуха в дополнительной реакционной зоне при р-ции с радикалами CH_3 и с соответствующим уменьшением кол-ва окислителя в основной реакционной зоне. При введении CH_3Br или Br_2 резко возрастает выделение C и излучение C_2^*. Особенно интенсивно выделяется C в пламени CH_3Br-O_2, в котором основная зона р-ции полностью подавлена.
А. Соколик

50788. **Определение уравнения состояния газов по измерениям параметров ударной волны. I. Экспериментальный метод и адиабата Гюгонио для аргона. Кристиан, Яргер** (Equation of state of gases by shock wave measurements. I. Experimental method and the hugoniot of argon. Christian Russell H., Yarger Frederick L.), J. Chem. Phys., 1955, **23**, № 11, 2042—2044 (англ.)

Предложен метод определения скорости плоской ударной волны (УВ) в газе и скорости потока за ней при большой интенсивности УВ, которая создавалась в люситовой камере свободно движущейся пластиной, приводимой в движение подрывом ВВ. Свечение газа, вызванное УВ, отразившейся на специально сделанных в камере неровностях (ступеньки, клин), регистрировалось высокоскоростной многощелевой киносъемкой и позволяло определить скорость УВ и потока за ней. Давление и плотность за УВ определяются расчетом. Приводятся данные для УВ в Ar при интенсивности УВ, измеряемой по отношению давлений, от 200 до 1100 (давление за УВ до 900 *ата*). Полученные результаты сравниваются с теоретич. адиабатой Гюгонио.
А. Гладков

50789. **Детонационные явления в гомогенных взрывчатых веществах. Кемпбелл, Холланд, Мейлин, Коттер** (Detonation phenomena in homogeneous explosives. Campbell A. W., Holland T. E., Malin M. E., Cotter T. P., Jr), Nature, 1956, **178**, № 4523, 38—39 (англ.)

Вблизи пределов детонации (Д) твердых и жидких ВВ наблюдались слабо светящиеся темные волны. Фотографич. регистрации, полученные с помощью камеры с зеркальной разверткой при распространении Д навстречу камере, показывают, что возникновению таких волн способствует разбавление ВВ (напр., нитрометана ацетоном), понижение начальной т-ры, уменьшение диам. заряда, ослабление оболочки. Заключение стеклянной трубки в оболочку из тонкой металлич. фольги (толщина $< 0{,}02$ *мм*) полностью устраняет темные волны при диаметре трубки ниже критического и обеспечивает распространение нормальной Д, резко затухающей в отрезке трубки, свободном от оболочки. Эффективность оболочки из фольги возрастает в ряду: дюраль < вольфрам < сталь. Явление темных волн связывается с возникновением волн разрежения на поверхности заряда, а эффект фольговых оболочек — с устранением гидродинамич. возмущений в течение начальной кратковременной стадии р-ции. А. Соколик

50790. **Кривые скорости детонации — диаметр, изменение скорости детонации и скорость реакции тэна, гексогена, этилендинитроамина и тетрила. Кук, Киз, Партридж, Урзенбах** (Velocity — diameter curves, velocity transients and reaction rates in PETN, RDX, EDNA and tetryl. Cook Melvin A., Keyes Robert T., Partridge William S., Ursenbach W. O.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 2—37 (англ.)

Экспериментально определена зависимость скорости детонации (Д) от диаметра заряда для тэна, гексогена, этилендинитроамина и тетрила при небольших плотностях заряда. Обнаружена малая скорость Д в тетриле и этилендинитроамине на начальном участке при диаметрах заряда $< 3—5$ *см*, резко увеличивающаяся до нормальной в 2—5 *см* от точки инициирования.
А. Гладков

50791. **Поверхностные реакции на нержавеющих сталях. Родин** (Reactions de surface sur les aciers inoxydables. Rhodin T. N.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 1, 72—88. Discuss. 88—89 (франц.)

На поверхности нержавеющих сталей изучены процессы адсорбции, окисления и обезуглероживания в широкой области т-р (от —195 до +1100°) и давлений ($1 \cdot 10^{-6} — 760$ *мм* рт. ст.) с использованием методов вакуумной микрогравиметрии, электронной микроскопии и микроанализа продуктов. Механизмы р-ций определены на основании кинетич. и энергетич. данных и свойств образующихся поверхностных пленок. Ход р-ций зависит от структуры и состава поверхности сплава.
Г. Мариенгоф

50792. **Исследование взаимодействия металлов с кислородом методом измерения потенциалов. Бурштейн Р. Х.** (Étude de l'interaction des métaux et de l'oxygène par la méthode de la mesure des potentiels volta. Bourstein R.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 1, 106—110. Discuss., 110 (франц.)

Исследованы изменения работы выхода электрона во время первоначальных стадий окисления Fe и Ni и при адсорбции различных кол-в кислорода на поверхности Pt. Автор считает, что существуют различные формы взаимодействия кислорода с металлами и что противоречивость известных в литературе данных о влиянии кислорода на работу выхода объясняется различиями в кол-вах адсорбированного кислорода и в условиях взаимодействия последнего с металлами.
Г. Мариенгоф

50793. **К вопросу о переносе вещества через слой окалины. Пфейффер, Ильшнер** (Beitrag zur Frage des Materietransports durch Zunderschichten. Pfeiffer H., Ilschner B.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 4, 424—427 (нем.)

Установлено, что при полном окислении проволочек из армко-Fe диам. 0,4 *мм* при 700—1000° внутри окисленных образцов образуются пустоты, размеры которых соответствуют размерам исходных проволочек. При окислении проволочек при т-рах < 700° все поперечное сечение окисленного образца заполнено окислом. Полученные результаты, по мнению авторов, свидетельствуют о том, что при окислении Fe в FeO через слой окисла диффундирует не только металл, но и металлоид. Для проверки этого предположения изучено образование FeS на поверхности Fe-пластинок толщиной 1 *мм* при воздействии на них паров S при 670°, с введением в пары S ее радиоизотопа после образования пленки нерадиоактивного FeS толщиной 0,1 *мм*. После удаления с Fe-пластинок компактных пленок FeS обнаружено равенство уд. радиоактивностей их наружной и внутренней поверхностей, что, по мнению авторов, доказывает правильность их предположения о значительной роли диффузии металлоида через слой окислов при окислении металлов. М. Сахаров

50794. **Электронографические исследования пленок окислов, появляющихся на алюминии и никеле при**

электрическом разряде в кислородной газовой среде. Игнатов (Recherches électronographiques sur les pellicules d'oxydes apparaissant sur l'aluminium et le nickel dans une decharge electrique en milieu gazeux d'oxygene. Ignatov D. V.), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1957, **54**, № 1, 96—104, Discuss. 104—105 (франц.)

Электронографически установлен быстрый переход Al в различные формы окиси алюминия в электрич. разряде в O_2. Обнаружена генетич. связь между аморфными и кристаллич. формами (γ'-Al_2O_3 и γ-Al_2O_3) окиси алюминия. Установлено большое значение активации кислорода при окислении Al и Ni и роль локального разогрева при катодном окислении. Г. Мариенгоф

50795. **Кинетика окисления сульфида свинца кислородом воздуха. Пономарев В. Д., Полывяный И. Р.**, Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1956, вып. 9, 3—34 (рез. каз.)

Исследована скорость окисления PbS кислородом воздуха в зависимости от т-ры (400—1000°), продолжительности опыта, скорости потока воздуха, крупности зерен, метода обжига и присутствия компонентов пустой породы. Установлено, что основными продуктами окисления PbS являются PbO и $PbSO_4$, причем отношение $PbO/PbSO_4$ и продуктов р-ции возрастает при повышении т-ры, увеличении продолжительности опыта и скорости струи воздуха, а также при уменьшении крупности зерен PbS. При т-рах $< 700°$ имеет место кинетич. режим, при т-рах $> 700°$ — диффузионный. Энергия активации процесса в кинетич. области равна 11 160 *кал/моль*, в диффузионной 3330 *кал/моль*. Порядок р-ции изменяется от нулевого при низких т-рах до 1-го при высоких т-рах. Показано, что присутствие компонентов пустой породы SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 и CaO при 900—1000° уменьшает скорость десульфуризации PbS. Сделано заключение, что окисление PbS является автокаталитич. процессом; механизм его изменяется при переходе из области низких т-р в область высоких т-р. Л. Березкина

50796. **Новый метод определения толщины тонких слоев, образующихся на поверхности меди при сульфировании. Бенар, Лоран** (Nouvelle méthode de détermination de l'épaisseur des couches minces formées à la surface du cuivre par sulfuration. Benard Jacques, Laurent Jean-François), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53**, № 7-8, 593—595. Discuss., 595—596, 605—606 (франц.)

Описан метод определения толщины сульфидных пленок на поверхности Cu, основанный на применении радиоактивной серы S^{35}. Сульфидную пленку наносят обработкой смесью $H_2 + H_2S^{35}$; калибровочные кривые снимают в р-ре S^{35} в C_6H_6. Для измерения радиоактивности применяется торцовый счетчик с толщиной окошка 2 *мг/см²*. При уд. радиоактивности S^{35}, равной 94 *мкюри/г*, и средних толщинах пленок 780—64 А минимально определимая толщина пленки составляет ~10 А. Результаты отличаются на <5—10% от результатов, полученных электрометрич. методом. На различных гранях монокристалла Cu образуются пленки различной толщины. См. также РЖХим, 1956, 67924. В. Вассерберг

50797. **Окисление магнетита и аналогичных шпинелей. Состав γ-окиси железа. Дейвид, Уэлш** (The oxidation of magnetite and related spinels. Constitution of gamma ferric oxide. David L., Welch A. J. E.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 12, 1642—1650 (англ.)

При окислении магнетита, полученного осаждением из р-ра, образуется γ-Fe_2O_3. Окисление магнетита, приготовленного сухим путем (при взаимодействии $4Fe_2O_3$ с Fe при 960°), происходит с большим трудом, причем γ-Fe_2O_3 не образуется. В γ-окиси содержится небольшая примесь H_2O, которая, по-видимому, не может быть удалена без разрушения кристаллич. решетки шпинели. Авторы предполагают, что структура γ-окиси стабилизируется присутствием гидроксильных ионов, замещающих часть кислородных ионов в решетке шпинели. В. Фролов

50798. **Влияние предварительной обработки на скорость термического разложения оксалата свинца. Болдырев В. В.**, Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5(1), 100—112

См. РЖХим, 1956, 61084.

50799. **Приготовление и свойства катализаторов. Фолкинс, Миллер** (Preparation and properties of catalysts. Folkins Hillis O., Miller Elmer), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 241—244 (англ.)

Обзор. Библ. 41 назв. В. Фролов

50800. **Каталитические свойства редких земель. Комаревский** (Catalytic properties of rare earths. Komarewsky V. I.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 2, 264—265 (англ.)

В струевой установке обнаружена каталитич. активность окисей Nd и Sm, полученных осаждением и последующим термич. разложением гидроокисей, по отношению к разложению спиртов при 400° (преимущественно дегидрирующие свойства), дегидрогенизации циклогексана (545°) и пропана (540°), циклизации *н*-гептана и 1-октена (525°). Особенно активны образцы Nd_2O_3 и Sm_2O_3, нанесенные на окись Al. В. Фролов

50801. **Исследование природы поглотителей. Сообщение 2. Химическое строение и реакции активных высокомолекулярных соединений. Алесковский В. Б.**, Тр. Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, 1956, вып. 35, 138—157

Кратко излагается «остовная» теория строения поглотителей и катализаторов. Рентгеноструктурный анализ показывает, что каталитич. активность присуща окислам железа, имеющим кристаллич. структуру типа шпинели, и что потеря активности при работе связана с образованием ромбоэдрич. структуры σ-Fe_2O_3; извлечение из состава катализаторов ионов Fe^{2+} приводит к значительному понижению их стабильности (с 60—80 до 7 час.) с перерождением шпинельной структуры в структуру типа α-Fe_2O_3; кристаллохим. замещение ионов Fe^{2+} на ионы K^+ закрепляет ослабленный шпинельный остов. Автор приходит к выводу, что каталитич. способность связана с наличием прочного остова. Часть I см. РЖХим, 1954, 33958. Ю. Мищенко

50802. **Микроструктура платиновой фольги, подвергнутой каталитической активации. Сжигание смеси метан — воздух. Эро, Доманский, Берже** (Microstructure de rubans de platine soumis à l'activation catalytique. Combustion du mélange méthane — air. Eyraud Charles, Domanski Barthélemy, Berger Colette), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11-12, 1765—1767 (франц.)

При прогревании образцов Pt-фольги током при ~900—1200° в смеси воздуха с 3% CH_4 происходит увеличение размеров кристаллов Pt и возрастание каталитич. активности Pt по отношению к окислению CH_4. Однако проведенные авторами микрографич. исследования и опыты по дезактивации образцов Pt закалкой в H_2O не позволяют установить зависимости между размерами кристаллов и каталитич. активностью Pt. В. Фролов

50803. **Поверхность и каталитическая активность прессованных катализаторов из окиси меди в зависимости от давления прессования. Ринеккер, Хорн** (Oberfläche und katalytische Aktivität gepreß-

ter Kupferoxydkatalysatoren in Abhängigkeit vom Preßdruck. Rienäcker G., Horn G.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 8, 828—831. Diskuss., 83 (нем.)

Показано, что уд. поверхность CuO-катализаторов (К), равная ~5 *м²/г* для порошка, падает с увеличением давления прессования (*P*), достигая 3,1—3,2 *м²/г* при *P*, равном 20 000 *кг/см²*. При разложении N_2O, протекающем по первому порядку с торможением, уд. каталитич. активность на единицу поверхности К не зависит от *P* при 250—290°, а при 360—400° резко падает с увеличением *P*. Энергия активации р-ции, равная 22 *ккал/моль* для порошка, падает до 11,8 *ккал/моль* для таблеток, приготовленных при наиболее высоких *P*. Обнаруженное сокращение «эффективной поверхности» К с увеличением *P* при т-рах > 270° авторы объясняют лимитированием скорости р-ции диффузией. М. Сахаров

50804. Катализ гремучего газа на палладии в растворах электролитов. Кузелева Е. С., Уч. зап. Казахск. ун-та, 1956, **22**, 3—16

Изучено влияние электролита на скорость каталитич. образования H_2O из гремучего газа на Pt-пластинке, покрытой Pd-чернью, в р-рах 0,1 н. KOH, 0,1 н. H_2SO_4, 0,1 н. HCl, 0,1 н. KCl и бидистиллата. Параллельно с измерением каталитич. активности снимались кривые заряжения, по которым судили о сорбционной способности катализатора. Р-ция протекает по нулевому порядку. В р-рах H_2SO_4, HCl и KCl в процессе катализа происходит разрыхление Pd-катализатора, аналогичное обнаруженному ранее электронномикроскопически при катализе гремучего газа на металлах в газовой фазе (Рогинский С. З., Третьяков И. И., Шехтер А. Б., Ж. физ. химии, 1949, **23**, 51). При протекании р-ции устанавливается стационарный потенциал катализатора. Между скоростью р-ции и потенциалом катализатора нет прямой связи. В р-ции участвует весь водород, находящийся на Pd, но доля участия абсорбированного водорода, по мнению автора, в 4—5 раз меньше, чем адсорбированного. В. Фролов

50805. Рентгенографическое исследование зависимости структуры палладиевого катализатора от условий электрического получения и термической обработки. Ручкина В. Д., Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, № 7, 761—763

Структурные характеристики Pd-катализаторов (К), полученных электроосаждением из р-ров $PdCl_2$, зависят от условий осаждения. При увеличении плотности тока (*i*) осаждения от 1 до 9 *ма/см⁻²* размеры кристалликов (*l*) в К уменьшаются, и степень совершенства кристаллич. решетки падает. Кривая, выражающая зависимость *l* от *i* при 5—6 *ма/см⁻²*, имеет перегиб, связанный, по мнению автора, с затруднениями или невозможностью появления новых центров кристаллизации при больших плотностях тока. Увеличение периода кристаллич. решетки у К, полученных при *i* = ⩾8 *ма/см⁻²*, автор объясняет внедрением водорода в решетку Pd. У крупнокристаллич. образцов период решетки увеличивается при повышении т-ры нагревания до 40° и при дальнейшем повышении т-ры не изменяется; у мелкокристаллич. образцов период решетки увеличивается монотонно при нагревании в H_2 до 300° для β-фазы и до 120° для α-фазы. При дальнейшем возрастании т-ры период решетки α-фазы Pd является постоянным. Средние размеры кристалликов при нагревании К в H_2 до т-ры > 100° увеличиваются, соотношение между кол-вами α- и β-фаз может изменяться. С. Киперман

50806. Метод определения активности скелетного никелевого катализатора с помощью реакции цементации. Крягова А. И., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3280—3283

Предложен метод определения активности скелетного Ni-катализатора (К) с помощью р-ции цементации, т. е. вытеснения никелем ионов Cu из р-ра $CuSO_4$ по ур-нию $CuSO_4 + Ni = NiSO_4 + Cu$. Чем активнее К, тем в большей степени он вытесняет ионы Cu из р-ра $CuSO_4$. Навеска подсушенного порошка К вносится в водн. р-р $CuSO_4$ и перемешивается в нем 30 мин. при 75°. Автор предлагает считать мерой активности К кол-во вытесненной Cu в процентах от теоретического, указывая, что при соблюдении идентичных условий при определении активности различных К точность составляет 2—3%. Приведены результаты определения активностей ряда заводских катализаторов, показывающие, что активность свежих катализаторов падает после проведения на них р-ций гидрирования. Г. Леви

50807. О влиянии пиридина на скорость и избирательность гидрирования толана и циклопентадиена на скелетном никелевом катализаторе и Pt-черни. Фрейдлин Л. Х., Полковников Б. Д., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 12, 1502—1504

При 25° и давл. 1 *атм* на скелетном Ni-катализаторе исследовали скорость жидкофазного гидрирования толана и циклопентадиена, растворенных в 96%-ном C_2H_5OH (I) в C_2H_5OH + 10% пиридина (II), в циклогексане (III), в циклогексане + 10% пиридина (IV) или в чистом пиридине (V). При гидрировании C≡C связи в талане прибавление пиридина сильно снижает скорость р-ции, идущей в этом случае лишь до образования стильбена. В **V** циклопентадиен избирательно гидрируется до циклопентена, причем значительно медленнее, чем в **I** и **III**, но быстрее, чем в **IV**. На Pt-черни скорость р-ции в **II** тоже меньше, чем в **I**, но гидрирование идет до конца, т. е. до образования циклопентана. Авторы считают, что избирательное гидрирование на отравленном пиридином Ni-катализаторе может быть использовано для очистки промышленных фракций олефиновых углеводородов от диенов и ацетилена, а также для определения содержания последних в смесях с олефинами. В. Вассерберг

50808. Природные алюмосиликаты некоторых месторождений Казахстана как катализаторы реакций крекинга. Бувалкина Л. А., Каиргалиева А., Сокольский Д. В., Вестн. АН КазССР, 1956, № 12, 13—23 (рез. каз.)

Исследована каталитич. способность ряда глин месторождений Казахстана в р-циях крекинга газойля. Глины активировались кислотной обработкой и подвергались прессованию при 300 *ат*, в некоторых случаях наносилась добавка SiO_2 (поглощением паров $SiCl_4$ из газовой фазы и последующим гидролизом). Эталоном активности служил промышленный синтетич. алюмосиликатный катализатор (выход бензина 29—32% на сырье). Найдено, что некоторые монтмориллонитовые глины (Кокчетавской и Кустанайской областей, монракская) обладают высокой каталитич. активностью (выход бензина 30—32%); выход бензина зависит от состава исходного сырья. Добавка SiO_2 к монтмориллонитовой и монотермитной глине не только не приводит к повышению активности, но даже иногда уменьшает ее. В. Вассерберг

50809. Каталитическая активность и структурные характеристики алюмомагнийсиликатных катализаторов. Зульфугаров З. Г., Топчиева К. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 9, 2011—2015

Исследовано влияние конц-ии исходных р-ров и кол-ва активаторов на структуру, насыпной вес, величину поверхности и характер пористости магний- и алюмомагнийсиликатных катализаторов (К), а также на стабильность К и на их активность при крекинге тяжелого астраханского газойля. Повышение конц-ии исходных р-ров вызывает уменьшение насыпного веса и увеличение поверхности и термостабильности К,

а также приводит к образованию пористой структуры. При этом получаются менее ароматизированные бензины с пониженными уд. весами. Увеличение кол-ва активаторов приводит к получению мелкопористых образцов, дающих бензины с малым содержанием непредельных и повышенным содержанием ароматич. углеводородов. Содержание Al_2O_3 в магнийсиликатных К приводит к увеличению поверхности, диаметра пор, каталитич. активности и термостабильности. По мнению авторов, в крекинге участвует не вся поверхность, определяемая по методу БЭТ, а лишь часть ее.

В. Вассерберг

50810. Каталитические превращения индивидуальных алкилароматических углеводородов в присутствии алюмосиликатного катализатора. Георгиев Х. Д. Автореф. дис. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также раздел *Производство катализаторов и сорбентов* **и рефераты:** Реакционная способность и строение 50402, 50404. Кинетика и механизмы р-ций 51120, 51121, 51133, 51504, 50855, 50995; 16192Бх, 16248Бх, 16267Бх. Гетерогенный катализ: изучение поверхности катализатора 52223; неорганич. 52090; органич. 51147, 51169. Топохимия 51913. Адсорбция 50891—50893. Приборы для изуч. кинетики 51690. Физ. хим. изучение воспламенения 52247. Т-ра воспламенения сажи 52249.

ФОТОХИМИЯ. РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ. ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

Редактор *Х. С. Багдасарьян*

50811. Разложение полиметилметакрилата в растворе под действием γ-излучения Co^{60}. Пример передачи энергии при радиационно-химических реакциях. Хенглейн, Бойзен, Шнабель (Die Zersetzung des Polymethacrylsäuremethylesters in Lösung unter dem Einfluß von ^{60}Co-Gamma-Strahlen: Ein Beispiel für die Energie-Übertragung bei strahlenchemischen Reaktionen. Henglein Arnim, Boysen Martin, Schnabel Wolfram), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 3-4, 137—155 (нем.)

Исследовано действие γ-излучения на р-ры полиметилметакрилата в бензоле в присутствии дифенилпикрилгидразила (I) или J_2^{131}. Содержание I в полимере определялось спектрофотометрич. методом, содержание J — по радиоактивности образца; изменение мол. веса полимера рассчитывалось из вискозиметрич. данных. Кол-во внедрившегося в полимер I или атомов J на 100 *эв* энергии (*G*), поглощенной непосредственно полимером, уменьшается при увеличении конц-ии полимера и при конц-ии ~ 0,3—0,5 *моль/л* достигает предельного значения, равного 7 в случае I и 0,97 в случае J_2. Замена C_6H_6 на другие р-рители заметно изменяет величину *G* для I. Так, при конц-ии полимера 0,1 *моль/л* найдены выходы: C_6H_6 9,2, диоксан 17,8, метиловый эфир изомасляной к-ты 27,3, нитробензол 27,6, хлорбензол 70,4, $CHCl_3$ 128. Увеличение наблюдается также и в случае J_2 при замене C_6H_6 на $CHCl_3$. Полученные результаты авторы объясняют протеканием процессов передачи энергии возбуждения от C_6H_6 к полимеру, роль которых возрастает при уменьшении конц-ии полимера. O_2 не влияет на величину *G* для I, но заметно снижает скорость внедрения в полимер J_2, что указывает на образование в ходе радиолиза радикалов двух типов: радикалов, не реагирующих с O_2 и J_2 (напр., радикалы типа RO), и радикалов, присоединяющих к себе O_2 (и J_2). Выход радикалов 1-го типа, по-видимому, значительно превышает выход радикалов 2-го типа. Выход р-ции деструкции полимера (число разрывов связей C—C на 100 *эв* энергии, поглощенной полимером) равен 0,1 и не зависит от конц-ии полимера; этот процесс происходит, по мнению авторов, только за счет энергии, поглощенной непосредственно полимером.

А. Праведников

50812. Химическое состояние радиойода в облученном нейтронами перйодате после его термической обработки. Эйтен, Кох, Весселинк, Рос (Chemical state of radio-iodine in neutron-irradiated periodate after thermal treatment. Aten A. H. W., Jr, Koch G. K., Wesselink G. A., Roos A. M. de), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 63—66 (англ.)

В р-ре KJO_4, облученного в твердом виде тепловыми нейтронами, установлено следующее распределение радиойода между выделенными хим. фракциями: $J^- + J_2$ 10%, JO_3^- 86% и JO_4^- 4%. Нагревание облученных кристаллов KJO_4 перед растворением приводит к перераспределению активности. Ниже 100° активность $J^- + J_2$ переходит к JO_3^-. Выше 100° наблюдается переход активности JO_3^- к JO_4^-. Последний процесс протекает постепенно (за 25—35 мин.) и не доходит до конца. С повышением т-ры нагревания (ТН) увеличивается относительная активность JO_4^-. При ТН 200° активность JO_4^- достигает 60% от общей активности, а при ТН 240° достигает 80%.

Б. Каплан

50813. Итоги работы Международной конференции по научной фотографии [Кельн, 24—27 сент. 1956 г.]. Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, № 1, 65—68

50814. О природе светочувствительности и механизме ее формирования при созревании фотографической эмульсии. Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1957, **2**, № 1, 3—6

Выступление на дискуссии о фотографич. чувствительности на Международной конференции по научной фотографии 27.IX.1956 г. в г. Кельне. Библ. 33 назв.

Х. Б.

50815. Электронномикроскопическое изучение фотографических пленок. Иоханн, Клейн (Elektronenmikroskopische Untersuchungen an photographischen Schichten. Johann I., Klein E.), Photogr. Korresp., 1955, **91**, № 12, 199—204 (нем.)

Обзор. Библ. 21 назв.

Л. Ф.

50816. Новые результаты в области фотопроявления. Штауде (Rezultate noi în problema developării fotografice. Staude H.), Studii şi cercetări fiz., 1954, **5**, № 1-2, 179—187 (рум.)

Обзор.

Р. М.

50817. Соосаждение AgBr с AgJ и AgCl. Берри, Марино (Coprecipitation of silver bromide with silver iodide and with silver chloride. Berry C. R., Marino S. J.), Photogr. Sci. and Techn., 1955, **2**, № 4, 149—153 (англ.)

Фазовый состав осадков, полученных приливанием р-ра $AgNO_3$ к смеси р-ров KBr-KJ (А) или KBr-KCl (Б), определен рентгенографически на основе зависимости между составом и параметрами кристаллич. решетки (Wilsey R. B., J. Franklin Inst., 1921, **200**, 739). Первые порции $AgNO_3$ осаждают чистое AgJ из р-ров А и фазу, содержащую 98—99 мол.% AgBr, из р-ров Б. Дальнейшее добавление $AgNO_3$ вызывает перераспределение состава осадков галоидного Ag. Скорость р-ции перекристаллизации увеличивается с повышением т-ры и конц-ии ионов галоида, но равновесие не достигается даже при выдерживании осадка в течение 1 часа при 80° и 20%-ном избытке галоида. Ускорение р-ции в присутствии желатины приписано повышению дисперсности образующихся кристаллов.

Ю. Мошковский

50818. О функциях соединений с лабильной серой в фотографической эмульсии. Михайлова А. А., Броун Ж. Л., Чибисов К. В., Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1956, **1**, № 5, 342—353

С увеличением конц-ии аллилтиомочевины (I), аллилбензилтиомочевины (II) и дифенилтиомочевины от $0,3 \cdot 10^{-7}$ до $0,3 \cdot 10^{-2}$ *M* в кислой среде наблюдается сильная десенсибилизация и «обращение» спектров поглощения, что приписано частичному или полному разрушению центров светочувствительности. В щел. среде наблюдаются десенсибилизация, видимое потемнение и возрастание поглощения в коротковолновой части спектра, вызванное осаждением Ag_2S. Введение тиомочевины (III) и ее производных в AgBr—AgJ-эмульсию около оптимума хим. созревания повышает светочувствительность, которая быстро падает при дальнейшем созревании. Эффект приписан свойству этих в-в связывать свободный Br. Адсорбция I, II и III на AgBr мало зависит от т-ры и времени перемешивания и достигает ~30—40%. На порошке Ag адсорбция достигает 100%, причем ее скорость сильно возрастает с повышением т-ры, что указывает на хемосорбцию. Обнаружено корродирующее действие I — $Na_2S_2O_3$ на электроосажденные частицы Ag. Отмечено многообразие функций соединений с лабильной S в зависимости от условий р-ции, среды и конц-ии. Ю. Мошковский

50819. Попытка новой обработки экспериментальных данных Обергугенбергера по гиперсенсибилизации ртутью и влажности фотоэмульсии. Шванкль (Versuch einer neuen Auswertung der experimentellen Ergebnisse der Untersuchung von V. Oberguggenberger über Hg — Hypersensibilisierung und Feuchtigkeit der Emulsion. Schwankl Peter), Z. phys. Chem., 1956, **8**, № 3-4, 249—254 (нем.)

Критически рассмотрена работа Обергугенбергера (Oberguggenberger V. S.-B. Akad. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIa, Bd. 155, 1 und 2. H., 1946-Mitt. Univ.-Sternw. Innsbruck № 16, Wien, 1946) и показано, что приведенные в ней эксперим. данные не позволяют установить зависимость между действием паров Hg и влажностью эмульсии. По мнению автора, оба эти фактора действуют независимо один от другого. Ю. Мошковский

50820. Исследование температурных коэффициентов фотографического проявления. Температурные коэффициенты проявления веществами, резко различающимися по степени избирательного действия. Шеберстов В. И., Бородкина М. С., Ж. науч. и прикл. фотографии и кинематогр., 1956, **1**, № 2, 118—121; Докл. АН СССР, 1956, **108**, № 3, 499—501

Температурные коэф. (ТК) проявления кинопленки в проявителе, содержащем *n*-аминофенол (I) и станнит Na, определены из кривых $D = f(t)$, полученных при т-рах 10 и 20°. ТК при проявлении в I возрастает с увеличением заданной оптич. плотности и с уменьшением экспозиции и лежит в пределах 1,8—5,1 для позитивной и 2,7—7,8 для негативной кинопленок. Проявление вуали станнитом Na имеет меньший ТК, равный 1,7—2,2 для позитивной и 1,3—1,8 для негативной кинопленок. Авторы связывают избирательное действие проявителя с величиной энергии активации процесса проявления. Ю. Мошковский

50821. Тиомочевина как ускоритель растворения и проявления зерен галоидного серебра. Джеймс, Банселоу (Thiourea as an accelerator of the solution and development of silver halide grains. James T. H., Vanselow W.), Photogr. Sci. and Techn., 1956, **3**, № 2, 69—75 (англ.)

Добавление 10^{-5} *моль/л* тиомочевины (I) к проявителю заметно увеличивает скорость растворения *V* галоидного Ag. Предварительная обработка пленки в кислом $3 \cdot 10^{-5}$ *M* р-ре I приводит к увеличению *V*, обусловленному адсорбированным слоем I. Из семи испытанных производных I наименьшее влияние на *V* оказывает 1,3-диацетилтиомочевина, а наибольшее — аллилтиомочевина. Различие в эффективности производных I приписано разной адсорбируемости на галоидном Ag. В случае проявления глубинного скрытого изображения I увеличивает оптич. плотность больше, чем четвертичные соли. Действие I на проявление зависит от природы проявителя: в кислых р-рах амидола и 1-фенил-3-пиразолидона I замедляет проявление. Обсуждены возможные механизмы ускорения проявления. Ю. Мошковский

См. также: Фотохимич. процессы в ионитных решетках 50569. Фотосинтез 16575Бх. Приборы 51691, 51692.

РАСТВОРЫ. ТЕОРИЯ КИСЛОТ И ОСНОВАНИЙ

Редактор *М. Д. Сурова*

50822. Ячеечная модель растворов и аддитивность свободных энергий. Райс (Cell model for solutions and the additivity of free energies. Rice Stuart A.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 6, 1283 (англ.)

Описаны некоторые результаты усовершенствованной автором ячеечной теории р-ров (Prigogine I., Mathot V., J. Chem. Phys., 1952, **20**, 49), учитывающей совместные движения групп молекул (пар, триплетов и т. д.). Приведены ур-ния для суммы состояний многокомпонентного р-ра, для избыточной свободной энергии бинарного р-ра и для полной свободной энергии *F* р-ра. Последнее ур-ние выражает *F* р-ра как сумму *F* компонентов при условии, что величины *F* р-ра и компонентов относятся к соответственным состояниям (т. е. находятся при приведенных т-рах и давлениях). Н. Хомутов

50823. Влияние собственного объема и сольватации на свойства растворенных веществ. Хомутов Н. Е., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 9, 2016—2021

Излагается новый вариант теории конц. р-ров, характеризующийся непосредственным учетом влияния собственного объема сольватированных частиц на некоторые термодинамич. свойства растворенных в-в. В основе теории лежит введенное автором понятие «активная конц-ия» C_a, представляющая отношение числа *г*-молей (или *г*-ионов) растворенного в-ва к той части объема р-ра, которая не занята частицами данного в-ва. Введение этого понятия в ур-ние хим. потенциала растворенного электролита приводит к заключению, что опытный коэф. активности f(оп.) представляет произведение двух множителей f(эл.) · f(к), обусловленных существованием электростатич. взаимодействия между ионами f(эл.) и коволюмно-сольватационного эффекта f(к). Указанные соображения позволяют автору получить ф-лу, связывающую $f_{\pm}$ растворенного электролита с конц-ией. Полученная ф-ла при подходящем подборе одной эмпирич. константы (среднего радиуса гидратированных ионов) хорошо описывает опытные данные для полностью диссоциированных электролитов, вплоть до конц-ии 4 *M*. Упрощенные варианты ф-лы тождественны ранее известным эмпирич. ф-лам для $f_{\pm}$. Понятие C_a использовано для рассмотрения опытных данных по величинам осмотич. давления в конц. р-рах сахара. Н. Хомутов

50824. Вычисление коэффициентов диффузии и коэффициентов Соре из оптических измерений на ячейках для неискаженного эффекта Соре. Террелл (The calculation of diffusion coefficients and Soret coefficients from optical measurements on pure

Soret effect cells. Tyrrell H. J. V.), Trans. Faraday Soc., 1956, **52**, № 7, 940—948 (англ.)

Обсуждается улучшенная феноменологич. теория неискаженного эффекта Соре (РЖХим, 1956, 18718) в свете данных, полученных оптич. методом Таннера (Tanner, Trans. Faraday Soc., 1927, **23**, 75) с 2,2 *M* р-ром KBr. Найдено, что улучшенные ур-ния хорошо описывают опыт, если учитываются члены более высокого порядка. Показано, что точный расчет характеристич. времени Θ, а следовательно, и коэф. диффузии при существующих данных невозможен. Дано новое приближение, дающее результаты, близкие к ожидаемым. Из полученного ур-ния видно, что наиболее точно коэф. Соре могут быть получены измерением градиента показателя преломления в центре ячейки.

А. Попов

50825. Роль переноса через столкновения в флуоресцирующих растворах. Хардуик (Role of collision transfer in fluorescent solutions. Hardwick R.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 2, 323—324 (англ.)

Под переносом за счет столкновений понимается совместная диффузия возбужденной и невозбужденной молекул. Очевидно, в твердых р-рах такой механизм переноса возбуждения не может иметь места. Произведено сравнение интенсивности флуоресценции идентичных жидких и твердых (полимеризованных) р-ров нафталина и антрацена в метилметакрилате. Найдено, что полимеры флуоресцируют даже сильнее, чем соответствующие жидкости. Это позволяет исключить диффузионный механизм переноса энергии. Увеличение интенсивности у полимеров обусловлено прекращением «гасящих» столкновений между возбужденными и невозбужденными молекулами, уменьшением конц-ии инертных комплексов антрацена с другими молекулами, а также мол. ориентацией, способствующей передаче возбуждения.

С. Френкель

50826. Об эффекте Джонса и Рэя. Феррони, Габриэлли (Sull' effetto di Jones e Ray. Ferroni Enzo, Gabrielli Gabriella), Ricerca scient., 1956, **26**, № 12, 3656—3661 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приводятся результаты эксперим. исследования поверхностного натяжения р-ров $MnCl_2$ и $MnSO_4$. Отмечается наличие эффекта Джонса и Рэя (Jones G., Ray W. A., J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 2744). Полученные результаты сопоставлены с данными Кемпбелла (Campbell A. N., J. Chem. Soc., 1928, **130**, 653) об электрострикции указанных солей. Показано, что при тех же конц-иях, при которых поверхностное натяжение достигает наименьшего значения, электрострикция достигает наибольшего.

Резюме авторов

50827. Применение ультразвукового поля при определении константы разложения диазосоединений в водных растворах. Саттин, Скоффоне (Sull' uso di campi ultrasonici nella determinazione delle costanti di decomposizione dei diazocomposti in soluzione acquosa. Sattin Paolo, Scoffone Ernesto), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 12, 1284—1292 (итал.)

Экспериментально (газоволюметрически) измерены константы разложения солей анилина, *о*-, *м*-, *p*-толуидина, сульфониловой и *p*-аминобензойной к-т и *м*-хлоранилина в водн. р-рах в ультразвуковом поле интенсивностью 5 *вт/см*² и частотой 800 *кгц*. Обезгаживающее действие ультразвука способствует газоволюметрич. определению истинной константы разложения соответствующих диазосолей.

В. Кудрявцев

50828. Парциальные объемы в растворах алкилсульфатов. Хатчинсон, Мошер (Partial molal volumes in alkyl sulfate solutions. Hutchinson Eric, Mosher Carol S.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4-5, 352—355 (англ.)

При 25° с помощью пикнометра измерены плотности ϱ водн. р-ров алкилсульфатов Na (децил-(I)-, додецил-(II)), содержащих добавки хлорида и сульфата Na или *н*-гексилового и *н*-октилового спирта, а также р-ра бензола в водн. р-ре децилсульфата Na. Опытные данные описываются ур-ниями типа $\varrho = a + bn$, в которых a и b — постоянные для определенной конц-ии добавки и для определенного алкилсульфата, n — числа молей алкилсульфата или добавки. Вычислены парц. молярные объемы v отдельных компонентов р-ров. Величины v для *н*-гексилового, *н*-октилового спиртов и бензола в р-рах децилсульфата Na почти не отличаются от мол. объемов этих в-в в чистом виде, а также от их v в р-рах содержащих додецилсульфат Na. На основе обсуждения опытных данных авторы считают, что мицеллы алкилсульфатов имеют более рыхлую структуру, чем жидкие парафиновые углеводороды, и что добавки электролитов и высших спиртов оказывают незначительное влияние на величины v алкилсульфатов в р-рах.

Н. Хомутов

50829. Усовершенствованная теория ионных пар. I. Равновесный вариант. II. Неравновесный вариант. Рейсс (Refined theory of ion pairing. I. Equilibrium aspects. II. Irreversible aspects. Reiss Howard), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 3, 400—407, 408—413 (англ.)

I. Автор отмечает некоторые противоречия теории ионных пар (ИП) Бьеррума (Bjerrum N., Kgl. Danske Videnskab. Selskab, 1926, **7**, № 9), позднее развитой Фуоссом (Fuoss R. M., Trans. Faraday Soc., 1934, **30**, 967) и излагает новый вариант теории, основанный на представлении, что взаимодействие ионов в р-ре в сущности ограничивается взаимодействием между ближайшими соседними ионами противоположных знаков и что распределение ИП имеет большее значение, чем распределение плотности ионов в ионной атмосфере. Путем рассмотрения кинетики обмена партнерами соседних ИП выведена функция распределения плотности положительных ионов, находящихся в ближайшем соседстве с отрицательными ионами. В расчетах не используется закон действующих масс. Показано, что применение новой теории к условиям равновесия в электролите приводит к результатам, аналогичным выводам Фуосса.

II. На основе выведенной автором функции распределения ИП показана возможность расчета их подвижностей. Полученные результаты показывают, что переход от подвижности ИП равной нулю к полной подвижности свободных ионов имеет место в той области, где функция ИП Фуосса имеет минимум. Суммирование эффектов от всех ИП приводит к установлению зависимости подвижности от конц-ии, аналогичной предсказанной теорией Фуосса, и тем самым по мнению автора, подтверждает ее правильность.

Н. Хомутов

50830. Соотношение Бьеррума и образование ионных пар. Райс (On the Bjerrum relation and the formation of ion pairs. Rice Stuart A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5247—5252 (англ.)

Излагается новый вариант теории образования ионных пар (ИП) в р-рах двуосновных к-т и болаформных электролитов (молекулы которых содержат 2 диссоциирующие группы, разделенные цепью атомов). Представления автора о механизме образования ИП отличаются от представлений Бьеррума допущением образования ИП за счет связи противоположно заряженных ионов со специфичными группами, расположенными вдоль полимерной цепи. При помощи главной функции распределения выведены ур-ния для степени диссоциации α ИП и для 2-й константы диссоциации K_2 двуосновной к-ты, а также ур-ние Бьер-

рума, устанавливающее связь между 1-й и 2-й константами *K*. Рассмотрена физ. сущность процессов, объясняющих взаимную зависимость ионизации двух кислотных групп. Обсуждена связь между теорией образования ИП в полиэлектролитах и известными из литературы свойствами болаформных электролитов.

Н. Хомутов

50831. Определение коэффициентов активности сульфата цинка в цепях без жидкостного контакта и влияние посторонних ионов на электродвижущую силу. Арвия (Determinacion del coeficiente de actividad del sulfato de zinc en pilas sin union liquida e influencias de iones extraños en su fuerza electromotriz. Arvia Alejandro Jorge), Rev. Fac. cienc. quím., 1952 (1955), **27**, 57—63 (исп.)

Излагается теория метода и результаты определений коэф. активностей $Zn(SO_4)_2$ по э. д. с. цепи: Zn-Hg (амальгама, 2 фазы) | р-р солей | $HgSO_4$ | Hg. Определения произведены как с р-рами чистого $Zn(SO_4)_2$, так и со смесями его с $MgSO_4$, $MnSO_4$ и Na_2SO_4.

В. Анохин

50832. Произведения растворимостей некоторых 2- и 8-хинолинкарбоксилатов металлов в водных растворах перхлората натрия. Лумме (Solubility products of some metal 2- and 8-quinolinecarboxylates in aqueous sodium perchlorate solutions. Lumme P. O.), Suomen kem., 1957, **30**, № 1, B1—B5 (англ.)

Потенциометрическим методом измерена растворимость внутренних комплексов металлов с 2-хинолинкарбоновой (I) и 8-хинолинкарбоновой (II) к-тами в водн. р-рах $NaClO_4$. Рассчитанные значения константы K_s (по определению: $K_s = [M^{2+}][RH]^2/(H^+)^2$), описываются ур-нием типа Дебая-Хюккеля: $pK_s = pK_{s,0} - 2{,}036[\sqrt{I}/(1 + \alpha\sqrt{I})] + BI$, где I — ионная сила р-ра. Для комплексов с I состава $CoR_2 \cdot 2H_2O$, CdR_2, PbR_2 $B = 0$, $pK_{s,0}$ равен соответственно 3,690, 2,871, 2,582; $\alpha = 1{,}243$, 2,067, 1,146. Для комплекса Pb с II состава PbR_2 $B = 0{,}0498$, $\alpha = 8{,}375$, $pK_{s,0} = -3{,}274$. Комплекс Cd с I может быть получен и в виде аморфного гидрата с $2H_2O$, постепенно превращающегося в иглы безводн. соединения.

И. Слоним

50833. Изучение разновидностей ионов, присутствующих в растворах Ce(3+) и Ce(4+) в азотной кислоте. Блаустейн, Грайдер (An investigation of the species existing in nitric acid solutions containing cerium (III) and cerium (IV). Blaustein Bernard D., Gryder John W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 540—547 (англ.)

Изучена экстракция Ce(4+) из водн. р-ров $Ce(NO_3)_4$, $Ce(NO_3)_3$, $LiNO_3$ и HNO_3 диизопропиловым эфиром. Показано, что доля извлекаемого Ce(4+) падает с увеличением его равновесной конц-ии в водн. р-ре, так как Ce(4+) мономерен в эфире и димерен в воде. Измерена э. д. с. концентрационных цепей, состоящих из двух Pt-электродов, погруженных в р-ры с одинаковым отношением Ce(4+)/Ce(3+), но разной общей конц-ии Ce; наличие этой э. д. с. подтверждает существование димеризации. Для константы ассоциации $2Ce^{4+} = (Ce^{4+})_2$ в 5,5 н. HNO_3 при 30 ± 0,03° получено значение 17 ± 2; для р-ции $Ce^{4+} + Ce^{3+} = Ce^{4+}Ce^{3+}$ в тех же условиях константа ассоциации равна 2,0 ± 0,7.

И. Слоним

50834. Свойства алюминатных растворов. Кузнецов С. И., Антипин Л. Н., Срывалин И. Т., Серебренникова О. В., Деревянкин В. А., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1957, сб. 58, 36—50

Измерены электропроводность, вязкость, плотность и поверхностное натяжение алюминатных р-ров с различными мол. отношениями $Na_2O : Al_2O_3$ в широком интервале конц-ий, при т-рах 30—80°. Отмечено несколько характерных изгибов на кривых свойство — состав и на кривых температурных зависимостей. Оценены значения энергий активации электропроводности и вязкого течения и найдено, что обе величины в разб. р-рах равны между собой (400—700 *кал/моль*), но в конц. р-рах они различны и зависят от отношения Na_2O/Al_2O_3. Делается вывод, что в разб. р-рах Al присутствует в виде относительно простых подвижных анионов, а в конц. р-рах содержатся более сложные малоподвижные анионы. С увеличением конц-ии алюминатных р-ров и относительного содержания в них глинозема поверхностное натяжение р-ров повышается, а с ростом т-ры — понижается.

В. Анохин

50835. Изучение электронообменной реакции между таллием (1+) и таллием (3+) в сернокислом растворе. Брубейкер, Миккел (A study of the electron-exchange reaction between thallium (I) and thallium (III) in sulphuric acid solutions. Brubaker Carl H., Jr, Mickel John P.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **4**, № 1, 55—61 (англ.)

Электронный обмен между Tl^+ и Tl^{3+}, наблюдаемый по распределению радиоизотопа Tl^{204}, в среде 2,19 *M* H_2SO_4 протекает в ~200 раз быстрее, чем в среде $HClO_4$ при такой же ионной силе и конц-ии H^+. Измерялась также скорость электронного обмена в смешанных средах H_2SO_4 с $HClO_4$ и H_2SO_4 с Li_2SO_4. Результаты обработки эксперим. данных показывают, что скорость обмена может быть выражена несколькими кинетич. ур-ниями. Обсуждены некоторые модели механизма процесса, могущие объяснить полученные эмпирич. ур-ния. Приводятся данные о скорости электронного обмена в зависимости от конц-ии H_2SO_4, от ионной силы и от т-ры в пределах 0,0—24,9°.

В. Анохин

50836. Закономерности в области силы неорганических кислородсодержащих кислот. Сюй Гуан-сянь, У Цзинь-гуан (無機含氧酸的强度的規律性.徐光憲, 吳瑾光), 北京大學 學報(自然科學), Бэйцзин дасюэ сюэбао (цзыжань кэсюэ). Acta scient. natur. Univ. pekinensis, 1956, № 4, 489—493 (кит.; рез. англ.)

Сила неорганич. кислородных к-т связана с числом *N* донорных связей центрального атома ур-нием: $pK_1 = 7 - 5N$, $pK_m = pK_1 - 5(m-1)$, где K_1 и K_m — первая и *m*-я константы диссоциации. Эта эмпирич. ф-ла проверена на большом числе неорганич. к-т.

Резюме авторов

50837. Реакции оксианионов в водных растворах. Тауб (Reactions of oxy-anions in water solution. Taube Henry), Rec. Chem. Progr., 1956, **17**, № 1, 24—33 (англ.)

Обсуждены некоторые вопросы химии гипохлоритных ионов в водн. р-рах (механизм обмена O между ионом ClO^- и водой, опыты с мечеными атомами по изучению взаимодействия ионов ClO^- с различными реагентами, роль ионов H^+ в этих р-циях, окисление воды, р-ции 2-го и 3-го порядка с участием ионов ClO^- и т. п.). Рассмотренные свойства ионов ClO^- использованы также для обсуждения природы других кислородсодержащих анионов в водн. р-рах и для обсуждения механизма обмена их кислорода с водой.

Н. Хомутов

50838. Константа диссоциации пиперидинового иона при температурах от 0° до 50° и зависящие от нее термодинамические величины. Бейтс, Бауэр (Dissociation constant of piperidinium ion from 0° to 50°C and related thermodynamic quantities. Bates Roger G., Bower Vincent E.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **57**, № 3, 153—157 (англ.)

Из измерений э.д.с. ячейки Pt, H_2 (1 *ат*) $C_5H_{10}NHHCl$ (m_1), $C_5H_{10}NH(m_2)/AgCl$, Ag вычислены и приведены

в таблицах, для указанного интервала т-р. константы кислотной (K_a) и основной (K_b) диссоциации пиперидина, стандартное теплосодержание ΔH^0, стандартная энтропия ΔS^0 и изменение теплоемкости ΔC_p при диссоциации. Кажущаяся константа диссоциации K_a' изменяется с возрастанием ионной силы μ р-ра. Показано, что зависимость K_a' от μ обусловлена образованием ионных пар пиперидина и хлорида. Н. Хомутов

50839. К изучению гидразидов изоникотиновой кислоты и ее изомеров. Цанич, Джёрджевич (Прилог познавању хидразида изоникотинске киселине и његових изомерних хидразида. Цанић Велимир, Ђорђевић Радмила), Гласник Хем. друштва, 1956, 21, № 4, 193—199 (сербо-хорв.; рез. англ.)

Потенциометрическим методом определены константы кислотной диссоциации K_a изоникотиновой, никотиновой и пиколиновой к-т. Показано, что K_a аналогично константам основной диссоциации (РЖХим, 1957, 30102) имеет наибольшее значение ($8{,}9 \cdot 10^{-12}$) у гидразида изоникотиновой к-ты, а наименьшее ($8{,}5 \cdot 10^{-13}$) — у гидразида пиколиновой к-ты. Вопреки мнению Цинголани и Гаудиано (РЖХим, 1956, 61139), первая ступень основной диссоциации приписывается пиридиновому, а не гидразидному атому. В. Анохин

50840. О кислых силикатах. V. Анионные равновесия силикатов натрия в расплавленной глауберовой соли. Тило, Крюгер (Über die Hydrogensilicate. V. Über die Anionengleichgewichte der Natriumsilicate in schmelzendem Glaubersalz. Thilo Erich, Krüger Günther), Z. Elektrochem., 1957, 61, № 1, 24—35 (нем.)

Потенциометрически установлено, что степень гидролиза р-ров силикатов натрия в расплаве $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (I) зависит от соотношения $\alpha = Na:Si$ в исходном силикате. При $\alpha = 4$ на каждый атом Si образуется $\sim 2{,}5$ и при $\alpha = 1{,}25 \sim 0{,}125$ группы OH^-. Силикаты с $\alpha = 1$ не подвергаются гидролизу. Определены степени полимеризации различных силикатов в р-рах I. Рассмотрение механизма полимеризации приводит к следующим выводам: 1. Анион $H_3SiO_4^-$ (II) бифункционален, одна из его ОН-групп нереакционноспособна. Полимеризация II сводится к линейной поликонденсации с отщеплением молекул воды. 2. Анион $H_2SiO_4^{2-}$ (III) монофункционален, к линейной полимеризации неспособен. III обратимо соединяется с II с образованием $H_5Si_2O_8^{3-}$ (IV). Группы Si—O в IV соединяются между собой посредством Н-связи. 3. Молекула H_4SiO_4 (V) трифункциональна. V и I образуют различные сополимеры. С понижением α увеличивается содержание I и V в системе. Часть IV см. РЖХим, 1956, 12639. Б. Каплан

50841. Плотность и вязкость сульфидных и сульфидно-алюминатных растворов. Пономарев В. Д., Рубан Н. Н., Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 1, 23—33 (рез. каз.)

Измерены плотности d и вязкости η р-ров Na_2S и $Na_2S + Al_2O_3$ при конц-ии Na_2S 0,26—8,6 *г-экв/л* и мол. соотношении $Na_2S : Al_2O_3$, равном 3,3—3,5, при т-ре 25—75°. Смешанные р-ры имеют при всех т-рах и конц-иях большие d и η, чем р-ры Na_2S. Б. Шахкельдян

50842. Растворители с высокой диэлектрической постоянной. III. Растворы галогенидов натрия и калия в N-метилпропионамиде и N-метилбутирамиде при температурах от 30 до 60°. Досон, Грейвс, Серс (Solvents having high dielectric constants. III. Solutions of sodium and potassium halides in N-methylpropionamide and in N-methylbutyramide from 30 to 60°. Dawson Lyle R., Graves Richard H., Sears Paul G.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, 79, № 2, 298—300 (англ.)

В продолжение прежней работы (сообщение II, РЖХим, 1956, 9438) измерялись плотность, вязкость (η), эквивалентная электропроводность (Λ) и диэлектрич. постоянная $8 \cdot 10^{-4}$ — 0,5 *M* р-ров NaCl, KCl, NaBr, NaJ и KJ в N-метилпропионамиде при 30—60°. Результаты представлены в виде таблиц и в виде графиков $\Lambda = f(\sqrt{C})$, которые при $C < 0{,}01$ *M* соответствуют теоретич. предельному ур-нию Онзагера. Для больших C авторами получены эмпирич. ур-ния, напр. $\Lambda\sqrt{\eta} = \Lambda_0 - (\alpha + \beta\Lambda_0)\sqrt{C}$, дающие удовлетворительное согласие с опытными данными до $C = 0{,}2$—$0{,}3$ *M*. Во всех изученных случаях вальденовское произведение $\Lambda_0\eta_0$ уменьшается с ростом т-ры. Обсуждены причины отклонения от предельных законов. Указано влияние на Λ не только η в объеме р-ра, но и «вязкости ионной атмосферы». И. Зайденман

См. также: Структура и исслед. состояния р-ров 50489, 50492, 50494, 50495, 50497. Твердые р-ры 50520, 50658, 50675, 50695. История 50358.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

Редакторы *О. А. Есин, В. В. Лосев*

50843. Электропроводность концентрированных растворов сильных электролитов. Сурьянараяна, Венкатесан (Conductance of concentrated solutions of strong electrolytes. Suryanarayana C. V., Venkatesan V. K.), Nature, 1956, 178, № 4548, 1461 (англ.)

Введено понятие «концентрационный потенциал» C_p, представляющий отношение моляльности (М) m электролита в данном р-ре к его М в насыщ. р-ре m_s, и получено ур-ние для электропроводности $\lambda_C = \lambda_S + A(1 - C_p)/\eta_p$. В этом ур-нии $\lambda_C = \varkappa \cdot 1000\, C_p$; $\lambda_S = \varkappa_S \cdot 1000$; $\varkappa$ и $\varkappa_S$ — уд. электропроводности р-ров с М m и m_s; η_p — отношение вязкостей р-ров с М m и m_S; A — постоянная, зависящая от т-ры. Зависимости λ_C от $(1 - C_p)\eta_p$ для р-ров хлоридов и нитратов K и Na при 30—55° являются линейными в исследованном диапазоне конц-ий (от 1 *Мл* до насыщения). Н. Хомутов

50844. Влияние сольватации ионов на их числа переноса при электролизе. Колле (De l'influence de la solvatation des ions sur leur nombre de transport dans l'électrolyse. Collet Luc-Henry), J. chim. phys. et phys.-chim biol., 1956, 53, № 5, 456—461 (франц.)

Сольватация ионов оказывает двоякое влияние на их числа переноса t при электролизе: замедляет скорость движения (U) ионов; вызывает образование встречного по отношению к движению ионов потока р-рителя (Ф), приводящего к возрастанию U одного из ионов и к такому же уменьшению U второго иона (РЖХим, 1954, 25039; 1955, 23344). Если происходит электролиз р-ра в кажущемся равновесии, то все U таковы, как при Ф = О. Числа переноса по Гитторфу являются истинными числами переноса и не требуют никаких поправок на сольватацию. Эксперим. значения t при бесконечном разбавлении становятся равными абсолютным (t^c). В идеальном разб. р-ре имеют место соотношения: $t_+ = t_+^\circ - n\varphi(t_+^\circ S_+ - t_-^\circ S_-)$; $t_- = t_-^\circ + n\varphi(t_+^\circ S_+ - t_-^\circ S_-)$, где $S_\pm$ — число молекул р-рителя, связанное с соответствующим ионом; φ — «объем» 1 молекулы р-рителя; n — число молекул электролита в единице объема р-ра. При электролизе по методу Нернста с индифферентным в-вом (РЖХим,

1955, 51565) последнее движется вместе с р-рителем. Определение изменений конц-ий электролита и индифферентного в-ва позволяет рассчитать $t°$ и относительные значения гидратации ионов. И. Зайденман

50845. Перенос ионов в нитробензольных растворах полийодидов комплексных катионов. Шевченко Ф. Д., Наук. зап. Київського ун-ту, 1955, **14,** № 4, 103—123

В продолжение работы (РЖХим, 1954, 12521) изучены электролиз и перенос ионов NH_4J, а также аммиакатов йодидов Ni, Zn и Cd в нитробензольных р-рах йода. В результате прохождения электрич. тока через указанные р-ры происходит перенос йода в анодное пространство и усиление окраски анолита; перенос комплексного катиона в катодное пространство и ослабление окраски католита. Если сила тока была во время опыта постоянной, суммарное кол-во J^- ионов во всех трех частях прибора оставалось неизменным. Это объяснено катодным восстановлением J_2 до J^-. Найдены числа переноса в нитробензольных р-рах йода для катионов: $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ — 0,43; $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ — 0,47; $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$ — 0,36; NH_4^+ — 0,36. Исследование переноса ионов в системах $KJ - J_2 - H_2O$ и $NH_4J - J_2 - H_2O$ показало, что и в этих системах основным катодным процессом является восстановление J_2 до J^-. Числа переноса ионов K^+ и NH_4^+ в водн. р-рах их йодидов и йода равны соответственно 0,44 и 0,43, а ионов J^- и J_3^- — соответственно 0,48 и 0,08. Ф. Шевченко

50846. Определение чисел переноса полярографическим методом. Халафалла, Ханафи (Détermination du nombre de transport avec le polarographe. Khalafalla Sanaa, Hanafy Zeinab), J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 1956, **53,** № 11-12, 986—989 (франц.)

Числа переноса анионов T_- и катионов T_+ вычислялись по ур-ниям $T_- = -\Delta i / i_l$ и $T_+ = \Delta i / i_l$, где $\Delta i = i_l - i_d$, i_d и i_l — соответственно максим. диффузионный ток и предельный ток (равный сумме диффузионного и миграционного токов). В $1.62 \cdot 10^{-2}$ *M* $CdSO_4$ $T_{Cd^{2+}} = 0{,}346$; в $5 \cdot 10^{-3}$ *M* $Pb(NO_3)_2$ $T_{Pb^{2+}} = 0{,}538$; в $5 \cdot 10^{-3}$ *M* $CuSO_4$ $T_{Cu^{2+}} = 0{,}371$; в $5 \cdot 10^{-3}$ *M* KJO_3 $T_{JO_3^-} = 0{,}575$. Найдено, что *T* линейно возрастает при увеличении мольной доли данного иона в р-ре (в присутствии добавок KNO_3, Na_2SO_4 и H_2SO_4). А. Городецкая

50847. Электродный потенциал системы $OsO_2 - OsO_4$. Картледж (The electrode potental of the $Os_2O - OsO_4$ couple. Cartledge G. H.), J. Phys. Chem., 1956, **60,** № 10, 1468—1470 (англ.)

Для расчета нормального электродного потенциала (E_0) системы $OsO_2 - OsO_4(aq)$, определяющей пассивные свойства Fe при покрытии его пленкой OsO_4, измерялись равновесные потенциалы (*E*) Pt-электрода, покрытого пленкой OsO_2, в насыщ. воздухом р-рах OsO_4 в присутствии K_2SO_4 (**I**), KCl (**II**), фталата (**III**) и фосфата (**IV**) при pH 0,5—9,65. В **I** кривые зависимости *E* от pH в интервале $3{,}5 < pH < 6{,}5$ линейны и имеют наклон — 59 *мв*. В **II** и **III** *E* на несколько *мв* отличаются от *E* в **I**. Совпадение *E* в **I** и **II** имеет место при pH 7, а в **I** и **IV** — при pH 6,26 и 5,51. Среднее значение E_0 для р-ции $OsO_2 + 2H_2O \rightarrow OsO_4(aq) + 4H^+ + 4e$, рассчитанное из данных измерений *E* в **I** при pH 3,59—6.50 и в **IV** при pH 5,51 и 6,26, составляет — 0,964 ± 0,002 *в* (н.в.э.). Практически то же значение получено для E_0 при расчете из данных измерений *E* в р-рах, содержащих суспензию OsO_2. Г. Флорианович

50847. Электродные потенциалы в расплавленных системах. III. Платиновый электрод в некоторых расплавленных галогенидах. Штерн (Electrode potentials in fused systems. III. The platinum electrode in some halide melts. Stern Kurt H.), J. Phys. Chem., 1956, **60,** № 10, 1443—1445 (англ.)

В цепи Ag | AgCl, KCl | Cl_2 при конц-ии AgCl < 0,05 мол. доли самопроизвольно протекает р-ция Ag + KCl = = AgCl + K (сообщ. II, РЖХим, 1957, 514). Для изучения ее кинетики методом э.д.с. необходим электрод сравнения, так как при использовании хлорного электрода взаимодействие Cl_2 с K дает завышенные результаты. Исследовались электродные р-ции на Pt в цепях: Ag | AgCl, KCl ‖ KCl | Pt; Ag | AgBr, KBr ‖ KBr | Pt и Cu | CuCl, KCl ‖ KCl | Pt при т-рах 800—900° и различном составе расплавов. Измеренные э.д.с. пересчитывались к стандартному состоянию чистых солей (E^{02}). В предположении, что на Pt происходит восстановление ионов K^+, рассчитывалось равновесное давление его паров. Стандартный потенциал E^{01} р-ции Ag + KCl = AgCl + K определялся из потенциалов образования AgCl и KCl (РЖХим, 1957, 513). Соотношение, связывающее E^{01} и E^{02} при разных давлениях паров K (P_K): $E^{02} = E^{01} - (RT/F) \ln P_K$, дает P_K порядка 10^{-13} *атм*. Автор приходит к выводу, что в расплавленных щел. галогенидах Pt может применяться как электрод сравнения, поскольку на ней устанавливается равновесное давление паров K. Б. Марков

50849. Частотная зависимость емкости и омического сопротивления двойного слоя на границе металл — раствор. Бокрис, Мел, Конуэй, Янг (Frequency variation of the capacity and resistance of the electrical double layer at a metal — solution interface. Bockris J. O'M., Mehl W., Conway B. E., Young L.), J. Chim. Phys., 1956, **25,** № 4, 776—777 (англ.)

Отмечается, что эквивалентная параллельная емкость (C_D) двойного электрич. слоя на границе Hg — р-р изменяется, хотя и мало, при изменении частоты (ω) налагаемого на электрод переменного тока; эта зависимость гораздо ярче выражена для некоторых твердых электродов в очень чистых р-рах в области, где они очень сильно поляризуемы; кроме того, на границе Hg — инертный электролит наблюдается очень сильная зависимость от ω эквивалентного параллельного сопротивления (R_D), хотя условия опытов очень близки к условиям реализации гипотетич. идеально поляризуемого электрода, для которого $R_D = \infty$. Эти факты могут быть объяснены на основании допущения о том, что адсорбированные на электроде молекулы воды под влиянием переменного тока приходят в колебательное движение с достаточно большим временем релаксации (τ). Положение диполей перестает полностью соответствовать изменению потенциала, что приводит к появлению зависимости C_D и R_l от ω. Соответствующие расчеты, проведенные в рамках классич. теории диэлектриков, дают возможность объяснить вышеприведенные эффекты. Наилучшее совпадение теории с опытными данными для Hg- и Cu-электродов получается, если принять для адсорбированных молекул воды $\tau = 10^{-6}$ сек. По мнению авторов, существование конечного R_D, а также зависимость C_D и R_D от ω должны учитываться при оценке констант скорости электродных процессов по данным измерений с применением переменного тока. И. Зайденман

50850. О влиянии емкости на эльхемографические измерения. Чупр (O vlivu kapacity na elchemografická měření. Cupr V.), Spisy vyd. přírodověd. fakult. Masarykovy, 1955, № 6, 295—314 (чешск.; рез. русск., франц.)

Теоретическое рассмотрение влияния емкости исследуемого электрода на эльхемографические измерения (РЖХим, 1956, 5720). С. Жданов

50851. Анодное поведение никеля в серной кислоте. II. Ландсберг, Хольнагель (Das anodische Verhalten des Nickels in Schwefelsäure. II. Landsberg R., Hollnagel M.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1098—1102 (нем.)

Исследовалось влияние скорости размешивания (СР) электролита (от 0 до 180 об/мин), добавок Na_2SO_4 и различных т-р восстановления (ТВ) Ni (500 и 710° С) при его предварительной обработке на кривые (I, $t^{-1/2}$) (I — плотность анодного тока, t — время пассивации), измеренные на Ni в 0,02 и 0,2 н. H_2SO_4. Размешивание р-ра приводит к отклонению кривых (I, $t^{1/2-}$) от линейности, причем с возрастанием СР при $I = \text{const}$ t увеличивается. С ростом конц-ии Na_2SO_4 при данной I сначала наблюдается быстрый рост t, а затем его уменьшение. При изменении ТВ Ni меняются постоянные A и I_0 в ур-нии $(I - I_0)\sqrt{t} = A$. Предполагается, что при анодной поляризации происходит покрытие Ni первичной окисной пленкой. К моменту наступления пассивации непокрытой (анодно активной) остается только часть поверхности электрода, величина которой не зависит от I, но зависит от предварительной обработки Ni-электрода, в том числе от ТВ. Последующее покрытие окислами активных участков Ni происходит вследствие обеднения приэлектродного слоя ионами H+ и достижения достаточно высокого электродного потенциала. Предыд. сообщение РЖХим, 1955, 54733.
Г. Флорианович

50852. О скорости окисления меди в азотной кислоте. Милютин Н. Н., Шултин А. И., Ж. прикл. химии, 1957, **30**, № 1, 58—62

Изучалась зависимость скорости растворения v Cu (по убыли в весе) от стационарного потенциала φ в 3,28—11,65 M HNO_3 при 25 и 35°. Опытные данные могут быть выражены ур-нием $\varphi = 0{,}195 + 0{,}056 \lg v$; сделан вывод, что растворение Cu происходит по электрохим. механизму. В 3,28 M HNO_3 температурный коэф. v составляет ~ 5, а в 11,65 M HNO_3 $\sim 1{,}3$ (по-видимому, v лимитируется скоростью диффузии окислителя).
И. Киселева

50853. Связь ионов Co^{60} с поверхностью металла. Фоли, Старк, Гьюар (Association of Co^{60} ions with metal surfaces. Foley R. T., Stark B. T., Guare C. J.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 10, 534—538 (англ.)

При погружении металла в р-р, содержащий ионы радиоактивного изотопа Co^{60}, часть ионов Co^{60} переходит на металл. Для изучения механизма этого процесса измерялась радиоактивность (Р) Cu, Al и нержавеющей стали (НС), покрытых окисными пленками (ОП), а также Cu, покрытой пленкой сульфида (ПС), после выдерживания этих металлов в течение 10 мин. при 30° в р-ре $2{,}5$—$4 \cdot 10^{-5}$ н. HCl + 0,5 — — 0,8 $г/л$ $CoCl_2$. Найдено, что Р Cu с ОП и ПС велика и возрастает с ростом толщины ОП или ПС. Р НС очень мала и несколько возрастает для НС, покрытой ОП. В случае Al Р сильно уменьшается с ростом толщины ОП. Тем же методом исследовался переход Co^{60} на Cu, обработанную шлифовкой, а также на Cu, частично нанесенную на поверхность НС и Al («гальванич. пары»). Показано, что потери Р Cu на Al, Cu на НС, ПС на Cu и ОП на Cu при промывке образцов в токе воды в течение различных периодов времени различны и имеют бо́льшие величины для ПС и ОП на Cu, чем для Cu на Al и на НС. Для пористых пленок (и для некоторых чистых металлов) предполагается адсорбционный механизм перехода Co^{60} из р-ра на металл. В этом случае бо́льшая часть адсорбированного Co^{60} может быть удалена с образца путем промывки. Для исследованных «гальванич. пар», по-видимому, преобладающее значение имеет эффект электроосаждения Co^{60}.
Г. Флорианович

50854. Влияние некоторых органических соединений на растворение в кислоте монокристаллического цинка высокой чистоты. Каваллaро, Болоньези (Azione di alcuni composti organici sulla dissoluzione acida dello zinco monocristallino di alta purezza. Cavallaro L., Bolognesi G. P.), Metallurgia ital., 1956, **11**, № 9, 393—400, 412 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Исследовано растворение монокристаллич. Zn в 1 н. H_2SO_4 с добавкой 5% C_2H_5OH в присутствии изосульфоцианатов и некоторых производных тиомочевины путем измерения объема выделяющегося H_2. Установлены некоторые интересные свойства лаурилсульфоната, являющегося типичным смачивающим агентом.
Б. Брук

50855. Исследование кинетики реакций вытеснения. Берточчи (Ricerche sulla cinetica delle reazioni di spostamento. Bertocci Ugo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 1-3, 179—193 (итал.)

Исследована скорость вытеснения Pb, Cu и Sb железом из 0,1 M р-ров Pb- и Cu-солей сульфаминовой к-ты и из кислого р-ра 0,1 M $SbCl_3$, а также Pb цинком и влияние на структуру осадков т-ры, перемешивания, конц-ии р-ров. На основании анализа влияния различных факторов на скорость вытеснения сделан вывод об электрохим. природе этого процесса. В некоторых случаях определяющим фактором является анодная пассивность Fe, в других — структура осадков, влияющая на диффузионные процессы, на плотность локальных токов и перенапряжение. Наложение различных факторов усложняет течение р-ций и делает возможным лишь их качеств. истолкование, исходя из электрохим. свойств металлов и р-ров их солей.
В. Щекин

50856. Кристаллизация анодных окисных пленок на тантале в присутствии сильного электрического поля. Вермилиа (The crystallization of anodic tantalum oxide films in the presence of strong electric field. Vermilyea D. A.), J. Electrochem. Soc., 1955, **102**, № 5, 207—214 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 18721) исследовался процесс кристаллизации окисных пленок на Ta, образующихся при анодировании в 2%-ном р-ре HNO_3. Аморфные окисные пленки на Ta кристаллизуются при т-рах 0—100° при наложении сильного электрич. поля. При этом в пленке возникают «зоны кристаллизации» в виде неправильных многоугольников со средним числом сторон 6 или 8. Эти зоны представляют собой не отдельные монокристаллы, а конгломерат из множества мелких кристаллов, причем они окружены свернувшимися в спирали цилиндрами из вытесненной аморфной фазы. Уменьшение скорости роста толщины кристаллов, вызванное, напр., понижением т-ры или напряженности электрич. поля, связано также с уменьшением их радиальной скорости роста. Скорость роста кристаллов несколько зависит от природы р-ра. Образование зародышей кристаллов в аморфной пленке происходит лишь ниже крит. величины напряженности поля, которая зависит от т-ры формирования пленки, состояния поверхности, содержания примесей в металле и толщины аморфного слоя, но не зависит от предыстории пленки. Толщина кристаллич. пленки, образующейся при данных напряжении и т-ре, примерно в 2 раза больше, чем толщина аморфной пленки, образующейся при тех же условиях.
П. Щиголев

50857. Об остаточном напряжении в электролитических конденсаторах. Гел, Писториус (On the residual voltage with electrolytic capacitors. Geel W. Ch. van, Pistorius C. A.), Philips Res.

Repts, 1956, **11**, № 6, 471—478 (англ.; рез. франц., нем.)

Исследовалось остаточное напряжение (ОН), наблюдаемое в электролитич. конденсаторе, напр., в системе Al | Al_2O_3 | электролит. после разряда током короткого замыкания в течение нескольких долей сек. Al, как правило, служил положительным электродом; электролит — р-р борной к-ты и буры в смеси гликоля и воды. Измерен рост ОН во времени при 20 и 80°; ОН увеличивается при более высокой т-ре. Зависимость изменения максим. ОН от приложенного зарядного напряжения при постоянной толщине слоя окисла $3,5 \cdot 10^{-5}$ *см* является линейной. Зависимость ОН от толщины слоя окиси при постоянной напряженности поля также линейна. Авторы объясняют возникновение ОН, исходя из того, что в кристаллич. решетке Al_2O_3 имеется много незаполненных мест и ионы Al^{3+} имеют возможность в ней перемещаться. Подсчитано, что при среднем смещении иона Al^{3+} на 2 Å смещению подвергается 0,1% всех ионов. После разрядки конденсатора смещенные ионы возвращаются в свое первоначальное положение, что вызывает образование ОН. В. Левинсон

50858. **Некоторые интересные особенности кинетики деполяризации. Агравал** (Some interesting features in depolarization kinetics. Agarwal H. P.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(В—С) 15**, № 10, B611—B612 (англ.)

Путем снятия кривых спада потенциала *E* и анодных кривых заряжения изучалась кинетика деполяризации катодно-поляризованной Pt в 1 н. H_2SO_4. Обсуждена природа перегибов на кривых (*E*, *t*). Н. Хомутов

50859. **О зависимости проникновения водорода и хромовой кислоты через слои, возникающие на катоде при электролизе концентрированных водных растворов хромовой кислоты в присутствии и в отсутствие серной кислоты от напряжения. Брейтер, Фейгль, Кнорр** (Über die Durchlässigkeit der sich bei der Elektrolyse wäßriger konzentrierter Chromsäurelösungen mit und ohne Schwefelsäure auf der Kathode bildenden Schichten für Wasserstoff und Chromsäure in Abhängigkeit von der Bezugsspannung. Breiter M., Feigl H., Knorr C. A.), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1089—1093 (нем.)

При катодной поляризации (20 *ма/см²*) Pd-проволоки в конц. р-ре CrO_3 (300 *г/л*) Pd насыщается водородом (I). Омич. сопротивление (С) Pd-проволоки по мере насыщения I растет, достигает максим. величины и снижается при пересыщении. Если ток прервать, то часть I молизуется и С Pd постепенно возрастает до максим. величины. Таким образом, I, поглощенный Pd, практически не окисляется CrO_3. Если же Pd-проволоку, пересыщ. I, перенести в р-р CrO_3, содержащий 0,25%-ную H_2SO_4 и перемешиваемый азотом, то вначале происходит возрастание С Pd, а затем медленное снижение С до величины, соответствующей Pd, свободному от I. При переносе Pd-проволоки, насыщ. I, в р-р с конц-ей $H_2SO_4 > 0,25\%$ снижение С Pd происходит скачкообразно и тем быстрее, чем выше конц-ия H_2SO_4. Одновременно снимались кривые зависимости потенциала Pd-электрода от времени. На катодных поляризационных кривых, снятых на Pd-электроде в р-рах $CrO_3 + H_2SO_4$ потенциостатич. методом, наблюдаются минимумы тока. По мнению авторов, при катодной поляризации в р-ре CrO_3 Pd покрывается мономолекулярной пленкой, напр., хромит-хроматной, не препятствующей разряду и молизации I, но затрудняющей р-цию CrO_3 с I. В р-ре, содержащем H_2SO_4, пленка с большей или меньшей скоростью превращается в растворимый комплекс. С. Жданов

50860. **Явления перенапряжения на биметаллических электродах. I. Маху, Фуад** (Überspannungserscheinungen an bimetallischen Elektroden. I. Machu Willi, Fouad M. G.), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 10, 560—566 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовалось перенапряжение водорода (ПВ) на Zn, Cd, Pb, Cu, Ni, Hg и платинированной Pt(Pt_{Pt}), а также биметаллич. электродах Zn — Cu, Pb — Cu и Pb — Pt_{Pt}. Поляризационные кривые (ПК) на Pt_{Pt} и на Pb — Pt_{Pt} измерялись в 1 н. H_2SO_4, на остальных электродах — в буферных р-рах 1 н. CH_3COOH + 1 н. CH_3CO_2Na. Для построения ПК использовались значения потенциалов, установившиеся во времени. Приведены значения коэф. *b* в ур-нии Тафеля для чистых металлов: Cu 0,13; Ni 0,10; Cd 0,15; Pb 0,29; Zn 0,16 и Hg 0,16 *в*. ПВ на Zn — Cu и Pb — Cu имеют промежуточные значения по сравнению с ПВ на чистых металлах, причем для каждого биметаллич. электрода ПВ на одном компоненте отличаются от ПВ на другом. ПВ на Pb — Pt_{Pt} совпадает с ПВ на Pt_{Pt} для обоих компонентов. Г. Флорианович

50861. **Электролиз Кольбе кислых метиловых эфиров *цис* и *транс*-гексагидрофталевых кислот. Овербергер, Кабасакалян** (Kolbe electrolyses of *cis* and *trans* methyl hydrogen hexahydrophthalate. Overberger C. G., Kabasakalian Peter), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 10, 1124—1130 (англ.)

Проведен электролиз Кольбе с Pt-электродами *цис*- и *транс*-метилводородгексагидрофталатов в безводн. метаноле в присутствии CH_3ONa. Оба изомера дали идентичные смеси мономерных продуктов: метилового эфира циклогексен-1-карбоновой-1 к-ты (I), метилового эфира циклогексен-2-карбоновой-1 к-ты и метилового эфира циклогексанкарбоновой к-ты. Отношение кол-в насыщ. продуктов к ненасыщ. равно 1 : 1. Это указывает на то, что мономерные продукты возникают в результате диспропорционирования появляющихся при первичном акте электролиза радикалов метилового эфира циклогексил-2-карбоновой к-ты. I дает 2 полярографич. волны с $E_{1/2} = -2,070$ и —2,308 *в* (н.к.э.); фон. 0,1 *M* $(C_4H_9)_4NCl$ в 50%-ном метаноле. Наряду с мономерными получены димерные продукты, сапонификация которых дала *транс-анти-транс* и *транс-син-транс*-пергидродифеновые к-ты, которые были разделены и идентифицированы хроматографически и по ИК-спектру. Так как во всех α-положениях в карбоксильной группе происходит эпимеризация, то на основании отношения кол-в димерных продуктов нельзя сделать выводов о стереохимии радикалов. С. Жданов

50862. **Об электролизе растворов нитратов щелочных металлов в жидком аммиаке. Абэ, Окабэ** (On the electrolysis of liquid ammonia solution of alkali nitrates. Abe Suekichi, Okabe Taijirô), Sci. Repts Res. Insts Tôhoku Univ., 1953, **A5**, № 2, 189—201 (англ.)

Для выяснения причин взрывов, которые иногда имеют место при электролизе р-ров $NaNO_3$ в жидком NH_3, изучены р-ции р-ров NH_4NO_3 и $NaNO_3$ с Na и Ca. При мол. отношении (МО) Na к NH_4NO_3 до 0,9 образуется $NaNO_3$ и немного $NaNO_2$, при МО 0,9—2,6 выпадает белый осадок (БО), свыше 2,6 — желтый осадок (ЖО), взрывающий при соприкосновении с воздухом и влагой. В интервале МО 0,9—2,6 нитрат полностью восстанавливается, кол-во нитрита достигает максимума (далее медленно снижается), образуется большое кол-во NaOH, появляется $Na_2N_2O_2$, кол-во которого непрерывно возрастает. Начиная с МО 1,9 появляется $NaNH_2$. При МО 4,2—4,3 р-р приобретает голубую окраску (характерную для р-ров металлич. Na), кото-

рая постепенно исчезает, при этом выделяется H_2. При р-ции Na с $NaNO_3$ при МО 0—2,0 выпадает БО, при бо́льших МО — ЖО. Изучена также р-ция описанного ЖО со смесью спирта с жидким NH_3, протекающая без взрыва с выделением газов (в основном N_2 и N_2O). Р-ция NH_4NO_3 с Ca проходит без образования взрывчатого ЖО, $Na_2N_2O_2$ не обнаружен. При электролизе с Al-катодом и графитовым анодом р-ра 20 *г* $NaNO_3$ в 50 *г* NH_3 при напряжении 6—7 *в* и плотности тока 50 *а/дм²* образуется р-р металлич. Na, NH_4NO_3 и малые кол-ва $NaNO_2$. При длительности электролиза > 3 час. образуется желтый взрывчатый продукт — восстановитель. После 2 час. электролиза на катоде образуется БО (70—78% NaOH, 15%, вероятно, $Na_2N_2O_2$ и немного $NaNO_2$). На основании анализа полученных результатов (РЖХим, 1955, 16032) сделан вывод, что взрывчатый ЖО образуется в результате р-ции $NaNO_2 + Na \rightarrow Na_2NO_2$. Л. Кришталик

50863. Стеклянный электрод сравнения для расплавленных солей. Бокрис, Хилс, Инман, Янг (An all-glass reference electrode for molten salt systems. Bockris J. O. M., Hills G. J., Inman D., Young L.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 11, 438—439 (англ.)

Предложена конструкция стеклянного электрода (Э) сравнения, который сочетает описанные ранее Э (Делимарский Ю. К., Колотий А. А., Укр. хим. ж., 1950, **16**, 438; РЖХим, 1957, 3932):

Ag	1%-ный р-р AgCl в эвтектике LiCl + KCl	стекло	эвтектика LiCl + KCl

Исследованы воспроизводимость (2,5 *мв*) и обратимость Э, а также потенциал асимметрии. Показано, что э.д.с. концентрационной цепи Ag | AgCl (m_1), эвтектика | стекло | AgCl (m_2), эвтектика | Ag подчиняется ур-нию Нернста (с учетом мембранного потенциала E_m) и не зависит от сорта стекла. E_m рассчитывался по ф-ле: $E_m = (RT / F) \ln (m_2^{Li^+} / m_1^{Li^+})$. Для каждого свежего расплава необходим новый электрод. Ю. Делимарский

50864. Определение электродвижущей силы поляризации при электролизе расплавленных фторидов. Делимарский Ю. К., Григоренко Ф. Ф., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 6, 726—730

В развитие работ авторов (РЖХим, 1956, 22100; 1957, 44180) выполнены измерения э.д.с. поляризации при электролизе фторидов щел. и щел.-зем. металлов в индивидуальном расплавленном состоянии, а также 5 *М* р-ров AlF_3, PbF_3, ZnF_2, CdF_2, BiF_3, CrF_3, MnF_2, FeF_3, CoF_2, NiF_2 и NaF как р-рителе. Э.д.с. поляризации измерялась спустя менее 0,5 сек. после прекращения электролиза. Как правило, э. д. с. поляризации значительно ниже потенциалов разложения, найденных из кривых (*I*, *V*), что авторы объясняют большой деполяризацией при прекращении электролиза. Установлено, что при т-ре кристаллизации соли э. д. с. поляризации резко возрастает, становясь больше потенциала разложения. Это явление авторы связывают с изменением электрохим. свойств электролита. Б. Марков

50865. О механизме элемента Лекланше. Эйлер (Zum Mechanismus der Leclanché — Zellen. Euler Joachim), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1056—1063 (нем.)

Исследовалась зависимость напряжения U_k свежих и разряженных до 1,4; 1,3; 1,1; 0,96 и 0,75 *в* марганцово-цинковых элементов от величины разрядного тока *I*. Из полученных результатов вычислялись общее ($|R_g| = (U_k - U_0) / I$) и дифференциальное ($|R_d| = \Delta U / \Delta I$) внутренние сопротивления (U_0 — начальная э.д.с. элемента). R_d измерялось также с помощью переменного тока (50 *гц*) при наложении последнего на постоянный ток. R_g и R_d падают с ростом *I*. На кривых (R_g, *I*) и (R_d, *I*) при малых *I* обнаружен максимум. Кривые [U_k, ($1 / R_g$)] и [U_k, ($1/R_d$)] имеют характерные ступени при $U_0 - U_k$, равные 20—40 и 165—185 *мв*, которые автор связывает с началом последовательно или параллельно идущих токообразующих процессов: разряд криптомелана (α-MnO_2), разряд пиролюзита (β-MnO_2), разряд манганита (MnOOH). Для объяснения полученных закономерностей использована эквивалентная схема элемента, в которой параллельно включены цепи, состоящие из источника э.д.с. ($U_1, U_2 \ldots U_i \ldots U_n$, обязанного определенному токообразующему процессу, сопротивления ($R_1, R_2 \ldots R_i \ldots R_n$) и выпрямителя, затрудняющего протекание уравнительного тока. Каждая из параллельно включенных цепей *i* вступает в действие, когда U_k падает до соответствующего значения U_i. Предположение о характере токообразующих процессов находится в согласии с результатами рентгенографич. исследований и определений температурного коэфф. U_k. П. Луковцев

50866. Производная полярография. Скобец Е. М., Скобец В. Д., Завод. лаборатория, 1957, **23**, № 2, 167—173

Обзор. Библ. 42 назв. В. Ш.

50867. Некоторые применения дифференциального гальванометра в полярографии. Барендрехт (Some applications of the differential galvanometer in polarography. Barendrecht E.), Analyt. chim. acta, 1956, **15**, № 5, 484—491 (англ.; рез. нем., франц.)

Описываются преимущества дифференциального гальванометра при измерении обычных (демпфирование колебаний), дифференциальных (упрощение схемы) и особенно производных полярограмм. Показано, что высота максимума на производной полярограмме определяется конц-ией деполяризатора, разностью потенциалов двух капельных электродов, сопротивлением ячейки и типом электродной р-ции. С. Жданов

50868. О мгновенном полярографическом токе. I. Автоматическая запись отдельных участков кривой сила тока — время для отдельной капли ртути. Волин, Бресле. II. Измерения скорости истечения ртути. III. Точные измерения остаточного тока. IV. Измерения тока, определяемого диффузией. Бресле (On the instantaneous polarographic current. I. Automatic recording of selected parts of the current-time curve of the individual mercury drop. Wåhlin Erik, Bresle Åke. II. Measurements of the rate of flow of mercury. III. Accurate measurements of the residual current. IV. Measurements of the diffusion controlled current. Bresle Åke), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 6, 935—942; 943—946; 947—950; 951—956 (англ.)

I. Описана электрич. схема, позволяющая снимать полярограммы со значениями мгновенных токов (i_τ). Период капания капельного электрода (*t*) регулируется электомагнитным молоточком. Показано, что оптимальным является замер тока непосредственно перед отрывом капли (i_t). Показано, что i_τ / C при изменении конц-ии деполяризатора *C* сохраняется постоянным с точностью ±0,24%.

II. С описанной конструкцией капилляра в атмосфере N_2 в 0,1 *М* KCl + 0,009% желатины измерена мгновенная скорость вытекания Hg (*m*) в различные моменты времени τ. Для этого определялась разница в весе капель Δω при их отрыве в моменты τ_1 и τ_2. Если $\tau_2 - \tau_1$ достаточно мало, то $(\Delta\omega / \Delta\tau) = m$. Получена зависимость (*m*, τ) при различных потенциалах *E*, которая (с точ-

ностью $\sim$0,3%) совпадает с теоретич. ур-нием (Smith G. S., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 63).

III. Снята зависимость мгновенного остаточного тока $i_{ост}$ от τ в том же р-ре при $E = -0,94$ *в* (относительно Ag-электрода в данном р-ре). Для различных m эксперим. данные хорошо согласуются с теоретич. ур-нием: $i_{ост} = A\tau^{-1/3} + B\tau^{1/6}$, где первый член соответствует конденсаторному току, второй — фарадеевскому току (восстановление следов O_2, примесей, ионов Hg), а A и B — константы. Из значения A, найденного графически из зависимости ($i_{ост}$, τ), определена емкость двойного слоя Hg-электрода (19,7$\pm$0,2 $\mu ф/см^2$.

IV. С целью проверки исправленного ур-ния Ильковича (ИУИ) (Strehlow H., von Stackelberg M., Z. Elektrochem., 1950 **54**, 51; Lingane J. J. Loveridge B., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 438) снималась зависимость мгновенного диффузионного тока i_τ от C, τ и m для р-ра Cd^{2+} в 0,1 M KCl + 0,009% желатины в атмосфере N_2. При всех τ справедливо ур-ние $i_\tau = aC$, причем отклонения в величине a составляют $\sim$1% при $\tau \leqslant 1$ сек., с ростом τ они падают до $\sim$0,1%; a несколько возрастает с ростом C, что объяснено увеличением доли миграционного тока. Установлено, что константа K во втором члене ИУИ меняется с τ; при малых τ $K \ll 0$, при $\tau \approx 1$ сек. $K \approx 0$, далее с ростом τ K возрастает, стремясь к пределу ($\sim$26) (РЖХим, 1956, 9475). Зависимость $\lg i_\tau$ от m линейная (коэфф. наклона 0,7). По мнению автора, указанные несоответствия опытных данных с ИУИ требуют пересмотра либо поправочного члена ИУИ, либо теоретич. принципов, использованных при выводе основного ур-ния Ильковича. С. Майрановский

50869. Полярографическое восстановление иона перманганата на платиновом и ртутном электродах. Сонгина О. А., Рождественская З. Б., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 6, 717—722 (рез. англ.)

Исследовалось влияние конц-ии H_2SO_4 (0,1—12 н.) на полярографич. восстановление (В) иона MnO_4^- на капельном Hg-электроде и на вращающемся Pt-микроэлектроде. При всех значениях pH получены отчетливые предельные токи в р-рах 10^{-3}—10^{-5} н. MnO_4^-. Начало В MnO_4^- на Hg совпадает с окислением Hg. Для В MnO_4^- на Pt $E_{1/2}$ 0,7—0,9 *в* (насыщ. к. э.). Высота волны h в случае Hg-электрода пропорциональна конц-ии MnO_4^-; в случае Pt-электрода h уменьшается с ростом конц-ии H_2SO_4 от 2 до 10 н. и несколько возрастает при дальнейшем росте конц-ии H_2SO_4. Найдено, что существенное значение для полярографии MnO_4^- имеет его хим. взаимодействие с восстановителями в р-ре. Так, предполагается, что на Hg-электроде предельный ток является волной В ионов Hg^{2+}, образующихся при окислении Hg ионами MnO_4^- (доказательством этого является сохранение постоянного значения h при обесцвечивании р-ра $KMnO_4$ в присутствии Hg). Аналогично на Pt-электроде h уменьшается, если предварительно подвергнуть Pt катодной поляризации, в результате чего на поверхности Pt появляется адсорбированный водород, способный восстанавливать MnO_4^-. Г. Флорианович

50870. Полярографическое изучение некоторых тетразолиевых соединений. Кивало, Мустакаллио (A polarographic study of some tetrazolium compounds. Kivalo P., Mustakallio K. K.), Suomen kem., 1956, **29**, № 9, B154—B162 (англ.)

Изучено полярографич. поведение хлоридов: 2,3,5-трифенилтетразолия (I), 4,4'-дифенилен-3'',3'''-*бис*-(2,5-дифенилтетразолия) (II) и 3,3'-диметокси-4,4'-дифенилен-3'',3'''-*бис*-(2,5-дифенилтетразолия) (III) в интервале pH 1,6—12,6. Все три в-ва при всех pH дают сходные полярограммы, однако волны II и III вдвое выше, чем волна I. При pH < 3,6 I дает одну волну с $n = 6$ (n — число электронов), соответствующую восстановлению (В) до амидразона (**IV**); $E_{1/2}$ этой волны при увеличении pH сдвигается на $\sim$ 50 *мв*/ед. pH к отрицательным E (при pH 1,6 ее $E_{1/2} = -0,08$ *в* по насыщ. к. э.). При $E \approx -0,9$ *в* на участке предельн. тока $i_{пр.}$ этой волны появляется минимум (углубляющийся с увеличением конц-ии I (c)), обусловленный, по-видимому, очень малой растворимостью промежуточных продуктов В I. При pH $\geqslant$ 3,61 I дает две волны с $n = 4$ (В I до гидразидина (V)) и $n = 2$ (В V до IV). Перед 1-й волной наблюдается небольшая независимая от c предволна (ПВ), у которой $i_{пр.}$ линейно меняется с высотой столба Hg, а $E_{1/2}$ не зависит от pH. ПВ вызвана адсорбцией первичного продукта В I-формазана (VI). При pH > 8 1-я волна I распадается на две ступени равной высоты с $n = 2$, отвечающие В I → VI и VI → V. При высоких pH перед разрядом фона появляется волна с максимумом, характерная для каталитич. выделения H_2. Осциллографич. (i, E) полярограммы (РЖХим, 1956, 74537) показывают, что при высоких pH процесс VI → V обратим (совпадение $E_{1/2}$ анодного и катодного пиков), тогда как остальные стадии при всех pH необратимы (РЖХим, 1956, 12499). Из опытов при pH < 3,6 рассчитаны коэф. диффузии при 37° (в $см^2 сек^{-1} \cdot 10^6$): I 6,7; II 3,7; III 3,5. С. Майрановский

50871. Осциллополярографическое поведение мескалина. Калаб (Oscillopolarographisches Verhalten von Mezkalin. Kaláb D.), Pharmazie, 1956, **11**, № 4, 268—269 (нем.)

Описано осциллографич. исследование β-(3,4,5-триметоксифенил)-этиламина — алкалоида мескалина с применением капельного Hg-электрода. В 1 н. KOH или NH_4Cl-NH_4OH на осциллограмме типа [(dv/dt), v] наблюдаются два зубца на катодной и анодной ветвях осциллограммы. Потенциал катодного зубца равен —1,3 *в*. Катодный зубец наблюдается также при использовании стационарного амальгамированного Cu-электрода. Метод очень чувствителен (5,10^{-5} M в-ва легко может быть измерено) и позволяет количественно определять содержание мескалина на фоне 1 н. KOH. Ю. Вайнштейн

50872. Полярография металлических монослоев. Николсон (Polarography of metallic monolayers. Nicholson M. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 7—12 (англ.)

Измерены поляризационные кривые растворения тонких пленок Ag, Pb и Cu с неподвижного Pt-микроэлектрода соответственно в р-рах $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ в отсутствие перемешивания при большой скорости изменения потенциала (до 50 *мв/сек*). Исходя из ур-ния нестационарной диффузии и полного ур-ния Нернста развита теория полярографич. кривых для обратимого анодного растворения монослоя металла, лишь частично покрывающего электрод, а также для анодного растворения толстых металлич. осадков. Теория хорошо согласуется с экспериментом при растворении монослоя Ag, несколько хуже — при растворении Pb и плохо — при растворении Cu. Pb обнаруживает некоторую тенденцию к преимущественному осаждению на определенных участках поверхности; в случае растворения Cu анодный процесс, по-видимому, необратим. Этот метод полезен для аналитич. применения полярографии пленок и для исследований электроосаждения. С. Жданов

50873. Спектроскопические исследования мощного импульсного разряда в водороде. Лукьянов С. Ю., Синицын В. И., Атом, энергия, 1956, № 3, 88—96 См. РЖФиз, 1957, 6076. С. Брагинский

См. также: Электроосаждение металлов 51869, 51889. Коррозии 53417. Полярография 50754, 50981, 50998, 50999, 51564. Хим. источники тока 50831. Электропроводимость 50834, 50943, 50986, 50988, 50992. Методика электрохим. измерений 51696—51698, 51727, 51906. Стекло для электродов 51983, 51966. Электрохимия расплавов 51897. Др. вопр.: электрохимия колл. р-ров 50936—50940, 50943; кинетика разложения амальгамы Na 51867; ионообменные мембраны 50920—50923. История 50358

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

50874. **Кривые поверхности раздела между жидкостями. II. Обобщенная формула Неймана. Бафф, Солтсберг** (Curved fluid interfaces. II. The generalized Neumann formula. Buff Frank P., Saltsburg Howard), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 23—31 (англ.)

Автор рассматривает равновесие на границе трех жидких фаз с мол. точки зрения и приходит к обобщению треугольника Неймана. Показано, что ур-ние Неймана следует пополнить термодинамич. членом, не влияющим, впрочем на равновесие жидкой линзы (находящейся на поверхности другой жидкости) по закону Архимеда. Часть I см. РЖХим, 1957, 22529.
Н. Фукс

50875. **Меридиональные кривые менисков смачивающих жидкостей. Друккер** (Über Meniskuskurven benetzender Flüssigkeiten. Drucker Carl), Arkiv kemi, 1957, **10**, № 4, 389—395 (нем.)

Для получения неискаженных фотоснимков с менисков смачивающих жидкостей в стеклянных трубках радиусом 4—13 *мм* были подобраны смеси жидкостей, обладающие одинаковым показателем преломления со стеклом. По снимкам вычислены: площадь, ограниченная меридианной кривой мениска и горизонтальной касательной к ней, и расстояние центров тяжести обеих половин этой площади от оси мениска, а также объем мениска. Предложено эмпирич. ур-ние, хорошо передающее ход меридиональных кривых.
Н. Фукс

50876. **К вопросу о температурной зависимости поверхностного натяжения ионных кристаллов. Задумкин С. Н.,** Уч. зап. Кабардинск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 10, 3—6

Результаты ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 21771) распространены на галоидные соли щел. металлов. Вычисленные по выведенной автором ф-ле значения $d\sigma/dt$ в многих случаях близки к найденным из опыта.
Н. Фукс

50877. **Поверхностное натяжение и температура кипения металлов. Задумкин С. Н.,** Уч. зап. Кабардинск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 10, 7—12

В развитие работ (РЖХим, 1955, 1691, 1692) автор, пользуясь ур-нием Трутона, вычисляет поверхностное натяжение ряда металлов в жидком состоянии по их атомному весу, плотности, т-ре кипения и характеру расположения атомов в решетке. Согласие с опытом несколько худшее, чем в цитируемых работах.
Н. Фукс

50878. **Поверхностное натяжение растворов аэрозоля ОТ. Рой** (The change of surface tension of aerosol O. T. cent % solution. Roy R. S.), Kolloid-Z., 1957, **150**, 49—52 (англ.; рез. нем.)

Методом отрыва кольца измерено поверхностное натяжение σ р-ров детергента аэрозоль ОТ (I) в воде и в ацетатных буферных р-рах, pH 3,8 и 5,6, с ионной силой $\mu = 0{,}01$—$0{,}2$. Для р-ров I в воде и в буфере pH 3,8 при $\sigma < 60$ *дн/см* соблюдается ур-ние $\sigma = \alpha - \beta \lg c$, где c — конц-ия I, α и β — постоянные. При постоянной c σ линейно уменьшается с ростом μ. В буфере pH 5,6 линейная зависимость между σ и $\lg c$ соблюдается лишь при $\mu = 0{,}01$ и $0{,}02$; при pH 5,6 и $\mu = 0{,}04$ σ минимально. На графике (σ, $\lg c$) при pH 5,6 и $\mu = 0{,}1$ и $0{,}2$ имеется перегиб, соответствующий образованию ионных мицелл или сетчатой структуры в р-ре.
И. Слоним

50879. **Поверхностное натяжение систем: вода — 0,2 н. соль жирной кислоты — бутанол-1 в присутствии свободных кислот и свободной гидроокиси натрия. Бос, Мехротра** (A study of the surface-tension of the systems: water — 0,2 N sodium salts of the fatty acids — butanol-1 in presence of free acids and free sodium hydroxide. Bose A. N., Mehrotra K. N.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 151—153 (англ.)

Добавки бутанола-1 к 0,2 н. р-рам лаурата, миристата, пальмитата и стеарата Na с различной степенью нейтр-ции жирной к-ты (25, 50, 75 и 100%) вызывают постепенное снижение их поверхностного натяжения (σ) до постоянного значения при конц-ии спирта ~50%, после чего σ начинает возрастать. Аналогично изменяется и вязкость р-ров. Из этого авторы заключают, что в указанных областях конц-ий спирта (до 50% и при 50—90%) существует соответственно два типа мицелл — гидрофильные олеомицеллы и липофильные гидромицеллы. Снижение σ с повышением содержания в мылах свободных к-т или избытка NaOH связано с изменением характера мицелл или с подавлением гидролиза мыл.
А. Таубман

50880. **Поверхностное натяжение водных растворов алифатических аминов и их солей и алифатические амины как индикаторы при капиллярно-манометрическом титровании. Чжао Го-си, Новодранов** (脂肪胺及其鹽的水溶液的表面張力和脂肪胺用作滴定指示劑. 趙國璽, 諾沃德拉諾夫), 化學學報 Хуасюэ сюэбао, Acta chem. sinica, 1956, **22**, № 4, 311—325 (кит.; рез. русск.)

Методом давления пузырьков измерено поверхностное натяжение σ водн. р-ров ряда алифатич. аминов и их солянокислых и сернокислых солей. Установлена возможность кислотно-щел. титрования (в крепких р-рах) по кривым изменения σ в присутствии этих аминов. Аналогично можно титровать р-ры Fe (3+) щелочью.
По резюме авторов

50881. **Измерение поверхностного натяжения с помощью капиллярного тензиометра. Пошан** (De la mesure des tensions superficielles à l'aide des tensiomètres capillaires. Pochan A. R.), Génie, chim. 1957, **77**, № 1, suppl., 13—18 (франц.; рез. англ., исп.)

Разработана микрометодика определения поверхностного натяжения (σ) жидкостей, основанная на измерении высоты их поднятия в узких тонкостенных ($2r \approx 0{,}1$ *мм*) стеклянных капиллярах и позволяющая исследовать малые кол-ва жидкости (~2 *мл*). Описано несколько типов тензиометров для измерения σ на поверхностях раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость. При использовании жидкости с известным σ данная методика может быть применена для определения ее плотности .
А. Б. Таубман

50882. **Межфазное поверхностное натяжение и молекулярное взаимодействие. Кази, Десаи** (Interfacial tension and molecular interaction. Kazi Hemlata, Desai C. M.), J. Indian Chem., Soc., 1956, 33, № 10, 724—726 (англ.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1955, 18333—18339, 36868, 36869; 1956, 518, 18764—18760) исследовано межфазное натяжение σ на поверхности раздела водн. р-ров солей (CdJ_2, $HgCl_2$, $CuCl_2$) разных конц-ий c и органич. жидкостей (изоамилацетат,

ностью ~0,3%) совпадает с теоретич. ур-нием (Smith G. S., Trans. Faraday Soc., 1951, **47**, 63).

III. Снята зависимость мгновенного остаточного тока $i_{ост}$ от τ в том же р-ре при $E = -0,94$ *в* (относительно Ag-электрода в данном р-ре). Для различных m эксперим. данные хорошо согласуются с теоретич. ур-нием: $i_{ост} = A\tau^{-1/3} + B\tau^{1/6}$, где первый член соответствует конденсаторному току, второй — фарадеевскому току (восстановление следов O_2, примесей, ионов Hg), а A и B — константы. Из значения A, найденного графически из зависимости ($i_{ост}$, τ), определена емкость двойного слоя Hg-электрода (19,7±0,2 *мкф/см²*.

IV. С целью проверки исправленного ур-ния Ильковича (ИУИ) (Strehlow H., von Stackelberg M., Z. Elektrochem., 1950 **54**, 51; Lingane J. J. Loveridge B., J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 438) снималась зависимость мгновенного диффузионного тока i_τ от C, τ и m для р-ра Cd^{2+} в 0,1 M KCl + 0,009% желатины в атмосфере N_2. При всех τ справедливо ур-ние $i_\tau = aC$, причем отклонения в величине a составляют ~1% при $\tau \leqslant 1$ сек., с ростом τ они падают до ~0,1%; a несколько возрастает с ростом C, что объяснено увеличением доли миграционного тока. Установлено, что константа K во втором члене ИУИ меняется с τ; при малых τ $K \ll 0$, при $\tau \approx 1$ сек. $K \approx 0$, далее с ростом τ K возрастает, стремясь к пределу (~26) (РЖХим, 1956, 9475). Зависимость $\lg i_\tau$ от m линейная (коэфф. наклона 0,7). По мнению автора, указанные несоответствия опытных данных с ИУИ требуют пересмотра либо поправочного члена ИУИ, либо теоретич. принципов, использованных при выводе основного ур-ния Ильковича. С. Майрановский

50869. Полярографическое восстановление иона перманганата на платиновом и ртутном электродах. Сонгина О. А., Рождественская З. Б., Ж. аналит. химии, 1956, **11**, № 6, 717—722 (рез. англ.)

Исследовалось влияние конц-ии H_2SO_4 (0,1—12 н.) на полярографич. восстановление (В) иона MnO_4^- на капельном Hg-электроде и на вращающемся Pt-микроэлектроде. При всех значениях pH получены отчетливые предельные токи в р-рах 10^{-3}—10^{-5} н. MnO_4^-. Начало В MnO_4^- на Hg совпадает с окислением Hg. Для В MnO_4^- на Pt $E_{1/2}$ 0,7—0,9 *в* (насыщ. к. э.). Высота волны h в случае Hg-электрода пропорциональна конц-ии MnO_4^-; в случае Pt-электрода h уменьшается с ростом конц-ии H_2SO_4 от 2 до 10 н. и несколько возрастает при дальнейшем росте конц-ии H_2SO_4. Найдено, что существенное значение для полярографии MnO_4^- имеет его хим. взаимодействие с восстановителями в р-ре. Так, предполагается, что на Hg-электроде предельный ток является волной В ионов Hg^{2+}, образующихся при окислении Hg ионами MnO_4^- (доказательством этого является сохранение постоянного значения h при обесцвечивании р-ра $KMnO_4$ в присутствии Hg). Аналогично на Pt-электроде h уменьшается, если предварительно подвергнуть Pt катодной поляризации, в результате чего на поверхности Pt появляется адсорбированный водород, способный восстанавливать MnO_4^-. Г. Флорианович

50870. Полярографическое изучение некоторых тетразолиевых соединений. Кивало, Мустакаллио (A polarographic study of some tetrazolium compounds. Kivalo P., Mustakallio K. K.), Suomen kem., 1956, **29**, № 9, B154—B162 (англ.)

Изучено полярографич. поведение хлоридов: 2,3,5-трифенилтетразолия (I), 4,4′-дифенилен-3″,3‴-*бис*-(2,5-дифенилтетразолия) (II) и 3,3′-диметокси-4,4′-дифенилен-3″,3‴-*бис*-(2,5-дифенилтетразолия) (III) в интервале pH 1,6—12,6. Все три в-ва при всех pH дают сходные полярограммы, однако волны **II** и **III** вдвое выше, чем волна **I**. При pH < 3,6 **I** дает одну волну с $n = 6$ (n — число электронов), соответствующую восстановлению (В) до амидразона (**IV**); $E_{1/2}$ этой волны при увеличении pH сдвигается на ~ 50 *мв*/ед. pH к отрицательным E (при pH 1,6 ее $E_{1/2} = -0,08$ *в* по насыщ. к. э.). При $E \approx -0,9$ *в* на участке предельн. тока $i_{пр.}$ этой волны появляется минимум (углубляющийся с увеличением конц-ии **I** (c)), обусловленный, по-видимому, очень малой растворимостью промежуточных продуктов В **I**. При pH ⩾ 3,61 **I** дает две волны с $n = 4$ (В **I** до гидразидина (**V**)) и $n = 2$ (В **V** до **IV**). Перед 1-й волной наблюдается небольшая независимая от c предволна (ПВ), у которой $i_{пр.}$ линейно меняется с высотой столба Hg, а $E_{1/2}$ не зависит от pH. ПВ вызвана адсорбцией первичного продукта В **I**-формазана (**VI**). При pH > 8 1-я волна **I** распадается на две ступени равной высоты с $n = 2$, отвечающие В **I** → **VI** и **VI** → **V**. При высоких pH перед разрядом фона появляется волна с максимумом, характерная для каталитич. выделения H_2. Осциллографич. (i, E) полярограммы (РЖХим, 1956, 74537) показывают, что при высоких pH процесс **VI** → **V** обратим (совпадение $E_{1/2}$ анодного и катодного пиков), тогда как остальные стадии при всех pH необратимы (РЖХим, 1956, 12499). Из опытов при pH < 3,6 рассчитаны коэф. диффузии при 37° (в *см² сек⁻¹*·10⁶): **I** 6,7; **II** 3,7; **III** 3,5. С. Майрановский

50871. Осциллополярографическое поведение мескалина. Калаб (Oscillopolarographisches Verhalten von Mezkalin. Kalåb D.), Pharmazie, 1956, **11**, № 4, 268—269 (нем.)

Описано осциллографич. исследование β-(3,4,5-триметоксифенил)-этиламина — алкалоида мескалина с применением капельного Hg-электрода. В 1 н. KOH или NH_4Cl-NH_4OH на осциллограмме типа [(dv/dt), v] наблюдаются два зубца на катодной и анодной ветвях осциллограммы. Потенциал катодного зубца равен —1,3 *в*. Катодный зубец наблюдается также при использовании стационарного амальгамированного Cu-электрода. Метод очень чувствителен ($5{,}10^{-5}$ M в-ва легко может быть измерено) и позволяет количественно определять содержание мескалина на фоне 1 н. KOH. Ю. Вайнштейн

50872. Полярография металлических монослоев. Николсон (Polarography of metallic monolayers. Nicholson M. M.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 7—12 (англ.)

Измерены поляризационные кривые растворения тонких пленок Ag, Pb и Cu с неподвижного Pt-микроэлектрода соответственно в р-рах $AgNO_3$, $Pb(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$ в отсутствие перемешивания при большой скорости изменения потенциала (до 50 *мв/сек*). Исходя из ур-ния нестационарной диффузии и полного ур-ния Нернста развита теория полярографич. кривых для обратимого анодного растворения монослоя металла, лишь частично покрывающего электрод, а также для анодного растворения толстых металлич. осадков. Теория хорошо согласуется с экспериментом при растворении монослоя Ag, несколько хуже — при растворении Pb и плохо — при растворении Cu. Pb обнаруживает некоторую тенденцию к преимущественному осаждению на определенных участках поверхности; в случае растворения Cu анодный процесс, по-видимому, необратим. Этот метод полезен для аналитич. применения полярографии пленок и для исследований электроосаждения. С. Жданов

50873. Спектроскопические исследования мощного импульсного разряда в водороде. Лукьянов С. Ю., Синицын В. И., Атом. энергия, 1956, № 3, 88—96 См. РЖФиз, 1957, 6076. С. Брагинский

См. также: Электроосаждение металлов 51869, 51889. Коррозии 53417. Полярография 50754, 50981, 50998, 50999, 51564. Хим. источники тока 50831. Электропроводимость 50834, 50943, 50986, 50988, 50992. Методика электрохим. измерений 51696—51698, 51727, 51906. Стекло для электродов 51983, 51966. Электрохимия расплавов 51897. Др. вопр.: электрохимия колл. р-ров 50936—50940, 50943; кинетика разложения амальгамы Na 51867; ионнообменные мембраны 50920—50923. История 50358

ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ. АДСОРБЦИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ. ИОННЫЙ ОБМЕН

Редактор *Н. А. Фукс*

50874. Кривые поверхности раздела между жидкостями. II. Обобщенная формула Неймана. Бафф, Солтеберг (Curved fluid interfaces. II. The generalized Neumann formula. Buff Frank P., Saltsburg Howard), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 23—31 (англ.)

Автор рассматривает равновесие на границе трех жидких фаз с мол. точки зрения и приходит к обобщению треугольника Неймана. Показано, что ур-ние Неймана следует пополнить термодинамич. членом, не влияющим, впрочем на равновесие жидкой линзы (находящейся на поверхности другой жидкости) по закону Архимеда. Часть I см. РЖХим, 1957, 22529. Н. Фукс

50875. Меридиональные кривые менисков смачивающих жидкостей. Друккер (Über Meniskuskurven benetzender Flüssigkeiten. Drucker Carl), Arkiv kemi, 1957, **10**, № 4, 389—395 (нем.)

Для получения неискаженных фотоснимков с менисков смачивающих жидкостей в стеклянных трубках радиусом 4—13 *мм* были подобраны смеси жидкостей, обладающие одинаковым показателем преломления со стеклом. По снимкам вычислены: площадь, ограниченная меридианной кривой мениска и горизонтальной касательной к ней, и расстояние центров тяжести обеих половин этой площади от оси мениска, а также обьем мениска. Предложено эмпирич. ур-ние, хорошо передающее ход меридиональных кривых. Н. Фукс

50876. К вопросу о температурной зависимости поверхностного натяжения ионных кристаллов. Задумкин С. Н., Уч. зап. Кабардинск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 10, 3—6

Результаты ранее опубликованной работы (РЖХим, 1956, 21771) распространены на галоидные соли щел. металлов. Вычисленные по выведенной автором ф-ле значения $d\sigma/dt$ в многих случаях близки к найденным из опыта. Н. Фукс

50877. Поверхностное натяжение и температура кипения металлов. Задумкин С. Н., Уч. зап. Кабардинск. гос. пед. ин-та, 1956, вып. 10, 7—12

В развитие работ (РЖХим, 1955, 1691, 1692) автор, пользуясь ур-нием Трутона, вычисляет поверхностное натяжение ряда металлов в жидком состоянии по их атомному весу, плотности, т-ре кипения и характеру расположения атомов в решетке. Согласие с опытом несколько худшее, чем в цитируемых работах. Н. Фукс

50878. Поверхностное натяжение растворов аэрозоля ОТ. Рой (The change of surface tension of aerosol O. T. cent % solution. Roy R. S.), Kolloid-Z., 1957, **150**, 49—52 (англ.; рез. нем.)

Методом отрыва кольца измерено поверхностное натяжение σ р-ров детергента аэрозоль ОТ (I) в воде и в ацетатных буферных р-рах, pH 3,8 и 5,6, с ионной силой $\mu = 0{,}01$—$0{,}2$. Для р-ров I в воде и в буфере pH 3,8 при $\sigma < 60$ *дн/см* соблюдается ур-ние $\sigma = \alpha - \beta \lg c$, где c — конц-ия I, α и β — постоянные. При постоянной c σ линейно уменьшается с ростом μ. В буфере pH 5,6 линейная зависимость между σ и $\lg c$ соблюдается лишь при $\mu = 0{,}01$ и $0{,}02$; при pH 5,6 и $\mu = 0{,}04$ σ минимально. На графике (σ, $\lg c$) при pH 5,6 и $\mu = 0{,}1$ и $0{,}2$ имеется перегиб, соответствующий образованию ионных мицелл или сетчатой структуры в р-ре. И. Слоним

50879. Поверхностное натяжение систем: вода — 0,2 н. соль жирной кислоты — бутанол-1 в присутствии свободных кислот и свободной гидроокиси натрия. Бос, Мехротра (A study of the surface-tension of the systems: water — 0,2 N sodium salts of the fatty acids — butanol-1 in presence of free acids and free sodium hydroxide. Bose A. N., Mehrotra K. N.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 151—153 (англ.)

Добавки бутанола-1 к 0,2 н. р-рам лаурата, миристата, пальмитата и стеарата Na с различной степенью нейтр-ции жирной к-ты (25, 50, 75 и 100%) вызывают постепенное снижение их поверхностного натяжения (σ) до постоянного значения при конц-ии спирта ~50%, после чего σ начинает возрастать. Аналогично изменяется и вязкость р-ров. Из этого авторы заключают, что в указанных областях конц-ий спирта (до 50% и при 50—90%) существует соответственно два типа мицелл — гидрофильные олеомицеллы и липофильные гидромицеллы. Снижение σ с повышением содержания в мылах свободных к-т или избытка NaOH связано с изменением характера мицелл или с подавлением гидролиза мыл. А. Таубман

50880. Поверхностное натяжение водных растворов алифатических аминов и их солей и алифатические амины как индикаторы при капиллярно-манометрическом титровании. Чжао Го-си, Новодранов (脂肪胺及其鹽的水溶液的表面張力和脂肪胺用作滴定指示劑. 趙國璽, 諾沃德拉諾夫), 化學學報 Хуасюэ сюэбао, Acta chem. sinica, 1956, **22**, № 4, 311—325 (кит.; рез. русск.)

Методом давления пузырьков измерено поверхностное натяжение σ водн. р-ров ряда алифатич. аминов и их солянокислых и сернокислых солей. Установлена возможность кислотно-щел. титрования (в крепких р-рах) по кривым изменения σ в присутствии этих аминов. Аналогично можно титровать р-ры Fe (3+) щелочью. По резюме авторов

50881. Измерение поверхностного натяжения с помощью капиллярного тензиометра. Пошан (De la mesure des tensions superficielles à l'aide des tensiomètres capillaires. Pochan A. R.), Génie, chim. 1957, **77**, № 1, suppl., 13—18 (франц.; рез. англ., исп.)

Разработана микрометодика определения поверхностного натяжения (σ) жидкостей, основанная на измерении высоты их поднятия в узких тонкостенных ($2r \approx 0{,}1$ *мм*) стеклянных капиллярах и позволяющая исследовать малые кол-ва жидкости (~2 *мл*). Описано несколько типов тензиометров для измерения σ на поверхностях раздела жидкость — газ и жидкость — жидкость. При использовании жидкости с известным σ данная методика может быть применена для определения ее плотности . А. Б. Таубман

50882. Межфазное поверхностное натяжение и молекулярное взаимодействие. Кази, Десаи (Interfacial tension and molecular interaction. Kazi Hemlata, Desai C. M.), J. Indian Chem., Soc., 1956, 33, № 10, 724—726 (англ.)

В развитие предыдущих работ (РЖХим, 1955, 18333—18339, 36868, 36869; 1956, 518, 18764—18760) исследовано межфазное натяжение σ на поверхности раздела водн. р-ров солей (CdJ_2, $HgCl_2$, $CuCl_2$) разных конц-ий c и органич. жидкостей (изоамилацетат,

изоамиловый спирт, хлороформ, анилин, бензол нитробензол, CCl_4, гептан и др.), а также их смесей. Показано, что на кривых (σ, c) для всех указанных солей в ряде систем обнаруживаются три экстремума: при $c \approx 0{,}05 \cdot 10^{-3}M$ — минимум; при $c \approx 0{,}5 \cdot 10^{-3}M$ и $5{,}0 \cdot 10^{-3}M$ — максимумы. К этим жидкостям относятся амилацетат, цитронеллол и ряд бинарных смесей. Остальные перечисленные выше в-ва и некоторые бинарные смеси не дают таких экстремумов. Причиной возникновения последних является, по мнению авторов, мол. взаимодействие через водородные связи и образование комплексов в органич. системах первой группы. В системах второй группы такое взаимодействие проявляется недостаточно сильно и не обнаруживается в ходе кривых. А. Таубман

50883. Измерение поверхностного натяжения несмачивающих стенки капилляра жидкостей методом газовых пузырьков. Янковский (O pomiarach napięcia powierzchniowego metodą pęcherzykową w cieczach niezwilżających ścianek kapilary. Jankowski Tadeusz), Zesz. nauk. Uniw. łódzk., 1956, Ser. 2, № 2, 93—99 (польск.; рез. русск., франц.)

Опытами с капиллярами из парафина показано, что процесс образования пузырьков газа из погруженного в воду капиллярного кончика происходит одинаково в смачиваемых и несмачиваемых капиллярах. В обоих случаях следует при расчетах брать внутренний радиус капилляра. Н. Фукс

50884. Влияние величины молекулы спирта на поверхностную активность полученных из него и из сульфированной жирной кислоты эфиров. Гелл (Vliv velikosti molekuly esterifikačního alkoholu na povrchovou aktivitu sulfatovaného esteru vyšší mastné kyseliny. Hell Jiří), Chem. prûmysl, 1957, **7**, № 2, 61—63 (чешск.; рез. русск., англ.)

Установлено, что поверхностное натяжение σ р-ров Na-солей и эфиров сульфированной олеиновой к-ты с первичными спиртами C_1 — C_4 убывает с возрастанием мол. веса спирта M. В случае вторичных спиртов C_3 — C_5 σ слегка увеличивается с ростом M. Для изоспиртов влияние M на σ выражено слабее, чем для нормальных спиртов. Н. Фукс

50885. Определение свойств молекул поверхностными методами. Гуасталла (Détermination des caractéristiques moléculaires par les techniques superficiells. Guastalla Jean), Chim. analyt., 1957, **39**, № 2, 41—52 (франц.)

Излагаются некоторые вопросы физики и химии поверхностных и мономолекулярных слоев. Рассмотрены закономерности двухмерного состояния в-ва, методы исследования нерастворимых монослоев и адсорбционных слоев в р-рах, а также применение этих методов в аналитич. химии. А. Таубман

50886. Поверхностное давление растворимых слоев бензойной кислоты на поверхности раздела вода — галоидопроизводные бензола. Джаспер, Вуд (The surface pressure of soluble benzoic acid films at water — halobenzene interfaces. Jasper Joseph J., Wood T. Donald), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1625—1627 (англ.)

Измерено поверхностное давление (P) растворимых мономолекулярных слоев бензойной к-ты (**I**) на поверхностях раздела между водой и хлор-(**II**), бром-(**III**) или йодбензолом (**IV**) (20—70°). Показано, что уже при очень малых конц-иях р-ров (порядка 10^{-6}—10^{-5} моля на 100 *мл*) **I** обладает высокой поверхностной активностью. P возрастает в ряду **II** < < **III** < **IV** (откуда следует, что адсорбция **I** имеет наибольшую величину в системе **IV**) и с повышением т-ры уменьшается. Из полученных данных авторы заключают, что адсорбционные слои **I** газообразны. А. Таубман

50887. Ступенчатый интерференционный рефлектор для определения оптических констант непоглощающих мономолекулярных пленок. I. Теория. Маттук. II. Экспериментальная часть. Маттук, Петти, Бейтман (Stepped interference reflector for determining the optical constants of nonabsorbing unimolecular films. I. Theory. Mattuck Richard D. II. Experimental. Mattuck R. D., Petti R. D., Bateman J. B.), J. Opt. Soc. Amerika, 1956, **46**, № 8, 621—628; № 10, 782—789 (англ.)

I. Развита теория ступенчатого рефрактометра для одновременного определения толщины d и показателя преломления n мономолекулярных пленок. На предметное стекло сублимируется хром, затем наносится ~20 двойных слоев стеарата Ba (**I**), на половину этой площади еще ~20 слоев **I**, т. е. образуются 2 ступеньки приблизительно равной площади. Одна освещается белым светом, поляризованным перпендикулярно плоскости падения (S-волна), под углом падения $\varphi_1^S = 78°$, другая — светом, поляризованным параллельно плоскости падения (P — волна) под углом падения $\varphi_1^P = 81°$. Измеряются соответствующие полосы поглощения λ^S и λ^P. Затем на обе ступеньки последовательно наносится 2 дополнительных двойных слоя **I** и испытуемая пленка. После каждого нанесения измеряются полосы λ^S и λ^P и отсюда находятся n и d с точностью соответственно 1 и 4%. А. Попов

II. Пригодность этого метода проверялась в интервале n 1,25—2,0 и d 10—250 A. Опыты производились с нанесенными по методу Блоджетт, сублимированными или полученными путем адсорбции пленками **I**, стеариновой к-ты, производного антрацена, MgF_2, криолита, $CaCO_3$, бычьего сывороточного альбумина, CaF_2 и ZnS. Для указанных d в интервале n 1,4—1,7 получено полное согласие результатов измерений n и d с данными других методов, но за этими пределами n требуются дополнительные измерения. С. Френкель

50888. Поверхностная адгезия и упругие свойства слюды. Гейнс, Тейбор (Surface adhesion and elastic properties of mica. Gaines George L., jun, Tabor David), Nature, 1956, **178**, № 4545, 1304—1305 (англ.)

Измерения активности листка слюды (**I**), погруженного до половины в р-р радиоактивного CsCl, промытого водой и высушенного, показали, что практически все поверхностные ионы K^+ замещены на Cs^+. Через 3 недели активность **I** не изменилась, что указывает на отсутствие диффузии ионов Cs^+ по поверхности и вглубь **I**. Принимая, что механич. свойства **I** определяются в основном кулоновскими силами, автор вычислил энергию адгезии и модуль упругости **I** и получил значения, близкие к найденным из опыта. Н. Фукс

50889. Определение деформации и прочности слоя адгезива между металлическими поверхностями по методу «салфеточного кольца». Гиллеспи, Райдил (The deformation and strength of napkin ring metal-adhesive-metal joints. Gillespie T., Rideal Eric), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 6, 732—747 (англ.)

Для изучения прочности склеивания двух металлич. поверхностей адгезивом (А) использован метод «салфеточного кольца». Слой А наносится в зазор между торцевыми поверхностями двух надетых на общий вал металлич. муфт: неподвижной и вращающейся. Прикладывая к подвижной муфте возрастающий момент, измеряют по углу поворота деформацию адгезива, а после снятия нагрузки — восстановление прежней

формы слоя. Показано, что прочность слоя А пропорциональна общей площади соединения и во всех случаях значительно меньше, чем рассчитанная по прочности на разрыв образца А. Для парафина разрушение происходит при нагрузке < 6 *кг/см²*; деформация, при постоянной нагрузке, пропорциональна куб. корню из времени, что характерно для поликристаллич. тел. Для нитроцеллюлозы наблюдался очень большой разброс результатов, возрастающий с уменьшением толщины слоя А. И. Слоним

50890. **Рассмотрение теории полимолекулярной адсорбции и применение ее к адсорбции гелия. Стил** (Concerning a theory of multilayer adsorption, with particular reference to adsorbed helium. Steele William A.), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 5, 819—823 (англ.)

Теоретически рассмотрена локализованная адсорбция газа на твердом адсорбенте с однородной поверхностью без взаимодействия адсорбированных молекул для случая, когда энергия молекулы во 2-м слое значительно больше, чем в трехмерной жидкости. Сравнение теории с эксперим. данными по адсорбции He показывает, что при 1—4,2° K адсорбция He ближе отвечает такой модели, чем более простой модели БЭТ. Анализ эксперим. данных предлагаемым методом приводит к более реальным значениям констант V_m и c и к выводу, что He в монослое сжат меньше, чем предполагалось ранее. См. также РЖХим, 1956, 28663, 35548, 61204. З. Высоцкий

50891. **Хемосорбция, чувствительная к структуре поверхности. Эрлих, Хикмотт** (Structure sensitive chemisorption. Ehrlich Gert, Hickmott T. W.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 219—220 (англ.)

Описанным ранее методом (РЖХим, 1957, 40801) в интервале 300—2200° K изучена десорбция N_2 в одинаковых условиях с поверхностей тянутой проволочки (I) и прокатанной ленты (II), изготовленных из W. Показано, что N_2 десорбируется с I в 2 стадии: 1) при 350—500° K из α-состояния (РЖХим, 1956, 28665, 71333) и 2) из β-состояния (1400—2000° K), а в случае II — в 3 стадии: α- и 2 β-стадии, причем десорбция β-N_2 начинается здесь уже при 1100° K. Теплоты десорбции β-N_2 при высокой т-ре равны ~ 75 и ~ 110 *ккал/моль* для I и II соответственно. Кол-во β-N_2 на I в ~ 9 раз больше, чем α-N_2, а на II отношение $\beta : \alpha \approx 100$. Сделан вывод, что хемосорбция N_2 на W зависит от структуры поверхности W, получающейся в результате различной ее обработки. З. Высоцкий

50892. **Термические коэффициенты аккомодации на вольфраме, никеле и платине, покрытых газом. Амдур, Гилднер** (Thermal accommodation coefficients on gas-covered tungsten, nickel and platinum. Amdur I., Guildner L. A.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 311—315 (англ.)

При 9, 50 и 100° измерены термич. коэф. аккомодации (α) H_2, D_2, He, Ne, N_2, O_2, Ar, Kr. Xe на поверхности проволок из W, Ni и Pt. Особое внимание уделялось тому, чтобы во время всех измерений сохранилось максим. покрытие поверхности слоем адсорбированного воздуха. Оптимальная разность т-р (t) между проволокой и стенками ячейки 2°. Изменение давления от 0,004 до 0,3 *мм* рт. ст. не влияет на α. С повышением t α на Ni и Pt несколько уменьшается, что объясняется частичной десорбцией воздуха; α на W практически не зависит от t. Показано, что адсорбированный слой газа полностью маскирует характер поверхности и α уже не зависят от природы металла. Несколько большие значения α на W объясняются шероховатостью его поверхности, что подтверждается электронномикроскопич. снимками. А. Клячко

50893. **Соотношение между изотермой адсорбции и уравнением скорости адсорбции. Кеии** (Relation between adsorption isotherm and adsorption rate equation. Keii Tominaga), J. Chem. Phys., 1956, **25**, № 6, 1283—1284 (англ.)

Показано, что, исходя из предложенных Рогинским ур-ний изотермы $\theta_T(P)$ и кинетики $\theta_{T,P}(t)$ адсорбции на неоднородных поверхностях и из правила Хориути—Поляни, по которому увеличение энергии E адсорбции на ΔE сопровождается уменьшением энергии активации E^* на $\sim 0{,}5\Delta E$, можно вывести соотношения между функциями распределения $f(E)$ и $f^*(E^*)$ и ур-ниями $\theta_T(P)$ и $\theta_{T,P}(t)$. В частности, если для данной поверхности $f^*(E^*)$ имеет вид $A^*\exp(\beta E^*)$, то $f(E)$ также будет экспоненциальной — вида $A\exp(-\alpha\beta E)$; в этом случае $f^*(E^*)$ приводит к ур-нию кинетики адсорбции Бангама, а $f(E)$ — к изотерме Фрейндлиха. Между логарифмич. изотермой Темкина и кинетич. ур-нием Еловича также существует подобная связь. Отмечено, что такая связь ур-ний $\theta_T(P)$ и $\theta_{T,P}(t)$ не может служить подтверждением неоднородности поверхности, но является просто феноменологич. соотношением, основанным на правиле Хориути — Поляни. З. Высоцкий

50894. **Теплота адсорбции паров бензола на сажах, термодинамика и адсорбционные силы. Авгуль Н. Н., Березин Г. И., Киселев А. В., Лыгина И. А.**, Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 11, 1304—1311

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 34084) определены дифференциальные теплоты q и изотермы адсорбции паров C_6H_6 на исходной канальной окисленной саже сферон-6 и на саже (ГС), графитированной при 1700° в токе H_2. На ГС q вначале резко падает, в интервале $0{,}25 < \theta < 0{,}75$ остается постоянной и затем при переходе ко 2-му слою опять падает до значения, близкого к теплоте конденсации C_6H_6. Изотерма адсорбции паров C_6H_6 на ГС удовлетворительно описывается ур-ниями Ленгмюра и БЭТ. Предложенное ранее (см. ссылку выше) определение зависимости адсорбционных термодинамич. величин от θ и расчет энергии адсорбции E распространены на C_6H_6. Вычисленное значение E (10,8 *ккал/моль*) близко к опытному значению (10,0 *ккал/моль*). Ю. Эльтеков

50895. **Дебаевская дисперсия адсорбированной воды при низких температурах. Жиленков И. В.**, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1957, № 2, 232—235

Методом вариации частоты ν исследована дебаевская дисперсия диэлектрич. проницаемости ε адсорбированной воды на мелко- и крупнопористом силикагеле при широком изменении адсорбции, т-ры и ν. Показано, что при изучении диэлектрич. изотермы адсорбции необходимо пользоваться статич. значениями ε, полученными из дисперсионных измерений. Из экспериментально найденных частот релаксационных минимумов в области вагнеровской и дебаевской дисперсии найдена энергия активации E адсорбированной воды для процессов электропроводности и поляризации. Установлено, что E не испытывает скачка при 0°, но изменяется при —100°. Величина E близка к значениям для нормального льда. Резюме автора

50896. **О природе адсорбции паров воды активным углем. Киселев А. В., Ковалева Н. В.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2775—2786

Сняты изотермы адсорбции (ИА) паров H_2O, C_6H_6 и CH_3OH на исходных окисленных образцах непористой каналовой сажи (I) и однородно-среднепористого активного угля из сахара (II) и после их восстановления (графитирования) водородом при 1700° (Г I и Г II). ИА H_2O на Г I и Г II смещаются в область больших P/P_s, причем даже предельная адсорбция на Г I недостаточна для образования плотного моно-

слоя; эти факты объясняются удалением при графитировании I и II их поверхностных окислов, на которых происходит первичная адсорбция H_2O_2. ИА H_2O на I и Г I вполне обратимы, а на II и Г II имеют гистерезисную петлю; предельная адсорбция H_2O на Г II отвечает заполнению всего сорбционного объема пор Г II и близка к сорбции органич. жидкостей на Г II. Гистерезис объяснен капиллярной конденсацией и испарением H_2O в бутылкообразных порах II и Г II. Сделан общий вывод, что основное кол-во H_2O в порах II и Г II сорбируется путем капиллярной конденсации, которой предшествуют локальные образования пленок ассоциированных молекул H_2O в местах с повышенным адсорбционным потенциалом (в сужениях пор). З. Высоцкий

50897. Сорбция водяных паров растворимыми в воде полимерами: кинетика, равновесие и данные по температурам стеклования. Хьюз, Фордайс (Sorption of water vapor by water-soluble polymers: kinetic equilibrium, and glass temperature data. Hughes L. J. Thompson, Fordyce D. B.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 102, 509—526 (англ.; рез. нем., франц.)

С помощью кварцевых спиральных весов изучена сорбция водяных паров Г при 30° на полиакриловой к-те, полиакрилате Na, Na-карбоксиметилцеллюлозе, диметиловом эфире целлюлозы и на ряде продуктов, полученных частичным гидролизом полиметилакрилата, в кислотной форме и в виде натриевых солей. Для этих же полимеров определена т-ра стеклования T_g. Г возрастает с числом ионизирующихся групп и для солей выше, чем для к-т. Диффузия воды в водорастворимых полимерах, в общем, медленнее, чем в нерастворимых. Диффузия в полиметилакрилате и диметилцеллюлозе подчиняется закону Фика; в полимерах, имеющих большую конц-ию весьма полярных или ионных групп —OH, —COOH, $—CO_2^-Na^+$ в цепи наблюдается аномальная диффузия. С ростом ионного характера полимера T_g возрастает. Очевидно, полярные и ионные заместители увеличивают взаимодействие цепей полимера и уменьшают подвижность сегментов цепи. Я. Слоним

50898. Точка замерзания адсорбированных жидкостей. Пури, Сингх, Мейер (Freezing points of absorbate liquids. Puri Balwant Rai, Singh D. D., Myer Y. P.), Current Sci., 1956, **25**, № 12, 394—395 (англ.)

Путем измерения т-р замерзания бензола, диоксана, *n*-ксилола и этилендиамина, адсорбированных на силикагеле, бентоните, активном угле и на геле $Fe(OH)_3$ при различных относительных давлениях пара и соответственно различных радиусах пор *r*, в которых происходит капиллярная конденсация, показано, что понижение т-ры замерзания адсорбированных в-в ΔT правильно передается ф-лой $\Delta T = 2T_0\sigma M/\varrho r H$ (T_0 — нормальная т-ра замерзания, H — молярная теплота плавления, σ — поверхностное натяжение при т-ре $T_0 - \Delta T$, ϱ — плотность жидкости). См. РЖХим, 1956, 49574. Н. Фукс

50899. Капиллярная конденсация в единичных порах. Баррер, Мак-Кензи, Рей (Capillary condensation in single pores. Barrer R. M., McKenzie N., Reay J. S. S.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4—5, 479—495 (англ.)

Теоретически исследована капиллярная конденсация паров в капиллярах (К), имеющих форму конуса, клина, двойного конуса, полусферы, сферы, цилиндра с полусферич. концами, и в полостях, образованных соприкасающимися цилиндрами и сферами (сконденсированные в жидкость пары полностью смачивают стенки К; адсорбция на стенках К не учитывается; вычисления проведены для К длиной до 400 А с радиусом устья до 100 А). Вычислены изотермы капиллярной конденсации, которые в случае конич., клиновидных и образованных соприкасающимися цилиндрами К имеют форму, отвечающую III, IV или V типу классификации Брунауэра, а в сочетании с ленгмюровской изотермой адсорбции на стенках К могут дать все 5 типов изотерм. Для систем жестких К с суженными устьями вычислены гистерезисные петли и отвечающие гистерезису значения необратимой работы и энтропии процесса. Сделан вывод, что отвечающими за гистерезис доменами (см. РЖХим, 1956, 529, 6538) в данном случае являются как правило, невзаимодействующие участки сконденсированной жидкости в жестких порах с суженными устьями. З. Высоцкий

50900. Адсорбция радия на сернокислом свинце. Гребенщикова В. И., Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1957, 5, № 3, 134—147

Из р-ров $MgSO_4$ и $Pb(NO_3)_2$ получены суспензии (С) $PbSO_4$. Показано, что величина частиц С не зависит от соотношения компонентов р-ции. С отмывались декантацией и электродиализом. Определенный по скорости электроосмоса ζ-потенциал частиц для С, приготовленных с избытком $MgSO_4$, увеличивается, а с недостатком — уменьшается при отмывке, в обоих случаях приближаясь к + 16 *мв*. Изучена адсорбция Ra на С. Процесс адсорбции заканчивается в течение 15 мин. Если при адсорбции не идет одновременно процесс частичной перекристаллизации, то наблюдается лишь кинетич. обмен изоморфных ионов с ионами поверхности. Величина адсорбции возрастает при уменьшении ζ-потенциала. Полярографич. методом определена растворимость $PbSO_4$ в воде и р-рах H_2SO_4 при 15°. И. Слоним

50901. Адсорбция короткоживущих продуктов распада радона из воды на стекло. Щепотьева Е. С., Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1957, 5, № 2, 61—88

Изучена адсорбция RaA, RaB и RaC из разб. водн. р-ров Rn на стеклянной пластинке — неподвижной и вращающейся с различной скоростью. Показано, что образование адсорбционного слоя описывается ур-нием Ленгмюра; адсорбционное равновесие определяется кол-вом атомов, оседающих на поверхности в 1 сек., мол. весом (*M*) и средней продолжительностью жизни адсорбированного атома на поверхности τ. Определены значения *M* и τ при разных условиях. При одновременной адсорбции нескольких радиоэлементов следует принимать в расчет также атомы, образующиеся в результате распада уже на поверхности. Сравнение эксперим. результатов с дифференциальными ур-ниями кинетики сорбции показывает, что RaA и, по-видимому, RaC первично адсорбируются на стекле. Коэф. десорбции 1/τ для RaA равен 0, а для RaC не равен 0. И. Слоним

50902. Адсорбция из двойных жидких смесей на силикагеле. Часть I. Джонс, Милл (Adsorption from binary liquid mixtures on silicic acid gel. Part I. Jones D. C., Mill G. S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 213—225 (англ.)

Интерферометрическим методом измерена адсорбция на силикагеле из двойных жидких смесей: нитрометан-CCl_4, нитрометан-бензол (I), нитроэтан-I, 1-нитропропан-I, 2-нитропропан-I, 1-нитро-*н*-бутан-I, нитрометан-нитробензол, спирт-вода, ацетон-вода. Ход кажущихся изотерм адсорбции из смесей удовлетворительно передается, если принять для индивидуальных изотерм адсорбции ур-ния Фрейндлиха или Ленгмюра, но в области малых мол. долей одного из компонентов различие между вычисленными и эксперим. изотермами велико. Для построения реальных изотерм адсорбции компонентов авторы вводят ур-ние, представляю-

щее условие постоянства общего объема адсорбированной фазы при всех соотношениях компонентов. Полученные пары изотерм компонентов могут относиться к I и III, к II и II или к V и V типам Брунауэра. Измерены равновесные упругости паров компонентов над двойными смесями. Показано, что S-образные изотермы адсорбции наблюдаются в том случае, когда имеются большие положительные отклонения от закона Рауля и в то же время силы притяжения молекул обоих компонентов к поверхности адсорбента примерно одинаковы. И. Слоним

50903. Адсорбция из двойных жидких смесей на активированном глиноземе. Киплинг, Пикалл (Adsorption from binary liquid mixtures on activated alumina. Kipling J. J., Peakall D. B.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4828—4840 (англ.)

Изучена адсорбция из двойных смесей полностью смешивающихся друг с другом жидкостей на бемите (I). В случае сравнительно малополярных органич. жидкостей: смесей бензола с циклогексаном, дихлорэтаном, $CHCl_3$ и метилацетатом на поверхности сорбента, по-видимому, образуется монослой и соблюдается ур-ние $n_1^s / (n_1)_m + n_2^s/(n_2)_m = 1$ (1), где n_1^s и n_2^s — числа молей компонентов 1 и 2, адсорбированных на 1 *г* твердого тела, $(n_1)_m$ и $(n_2)_m$ — кол-ва, адсорбируемые при образовании монослоя из паров индивидуальных компонентов. С ростом т-ры поглощение сильнее адсорбируемого компонента уменьшается. Если на I адсорбируется смесь бензола со спиртом (метиловым, этиловым или *н*-бутиловым), ур-ние (1) не соблюдается, так как происходит хемосорбция спирта вследствие образования Н-связей между группами ОН спирта и поверхностью I, и получается «алкилированная» поверхность, на которой в свою очередь может происходить мономолекулярная физ. адсорбция. Адсорбция на безводн. γ-Al_2O_3 происходит так же, как на I; на поверхности γ-$Al(OH)_3$, содержащей лишь гидроксильные группы, хемосорбция спиртов не наблюдается и происходит лишь физ. мономолекулярная адсорбция. И. Слоним

50904. Зависимость между адсорбцией и растворимостью органических кислот. Ермоленко Н. Ф., Лемец Н. Л., Уч. зап. Белорус. ун-та, 1956, вып. 29, 139—150

Измерена адсорбция (Г) ароматич. к-т: коричной, *о*-, *м*-, и *п*-нитробензойной, *о*- и *п*-хлорбензойной, *п*-оксибензойной, на угле из смешанных органич. сред и растворимость к-т L в этих средах с целью проверки возможности применения ур-ния $\Gamma = \gamma L^n$ (1) к системам органич. к-та — р-ритель. Показано, что ур-ние (I) хорошо соблюдается при адсорбции смеси из двух неполярных компонентов. Для р-рителей из полярного и неполярного компонента график ($\lg A$, $\lg L$) представляет собой прямую с изломом, тем резче выраженным, чем более полярен один из компонентов среды. В координатах (Г, L) в этом случае получаются кривые с минимумами, аналогичные описанным ранее (РЖХим, 1955, 1905). При адсорбции из смесей двух полярных р-рителей ур-ние (1) неприменимо. И. Слоним

50905. Влияние функциональных групп в органических кислотах на их адсорбцию из растворов. Кутанов И. П., Ермоленко Н. Ф., Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5(1), 188—193

Изучена адсорбция (А) *о*-нитробензойной, салициловой, антраниловой, фталевой и фенилантраниловой к-т на активированном древесном угле из р-ров в спирте, ацетоне и в бинарных смесях органич. р-рителей. Показано, что по мере увеличения полярности 2-й замещающей группы А к-ты, как правило, уменьшается. А находится в обратной зависимости от диссоциирующей способности к-т. Авторы объясняют найденные зависимости А от строения молекулы к-ты изменением сольватации молекул вследствие влияния дипольного момента функциональной группы и проявления ортоэффекта за счет водородной связи с карбоксильной группой. И. Слоним

50906. Расход поверхностноактивных реагентов на их адсорбцию минералами пласта. Гейман М. А., Фридман Р. А., Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1956, 7, 236—254

Исследована адсорбция на кварцевом порошке (—150 + 170 меш) поверхностноактивных в-в (ПАВ): анионных — солей ароматич. сульфокислот ДСМ, ДС100 и ДС76, полученных сульфированием керосиновых дистиллатов нефти, и неионного ОП-10. Из водн. р-ров адсорбируется только ОП-10. Из 6%-ного р-ра NaCl и (в меньшей степени) из морской или пластовой воды адсорбируются также анионные ПАВ. М. Липец

50907. Взаимодействие карбоксиметилцеллюлозы с поверхностью текстильных волокон. Штавиц, Клаус, Кремер (Das Grenzflächenverhalten von Carboxymethylcellulose an Textilfasern. Stawitz J., Klaus W., Krämer H.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 1, 39—44 (нем.)

В развитие предыдущих работ авторов (РЖХим, 1956, 6539, 61201) повторно исследована адсорбция радиоактивной (меченной C^{14}) карбоксиметилцеллюлозы (I) на поверхности волокон хлопка, ацетатного шелка, перлона и шерсти из водн. р-ров. Установлено, что в отличие от данных других исследователей адсорбция I на хлопке, так же как и на других указанных материалах, не имеет места. При этом, однако, обнаружено, что на волокнах хлопка после многократного отмывания их водой и высушивания сохраняется незначительный остаток I, по активности соответствующий такому ее кол-ву, которым можно заполнить $\leqslant 1/_{10}$—$1/_5$ монослоя на поверхности волокна. Спец. опытами установлено, что этот остаток «окклюдирован» в порах между волокнами и при высушивании их перемещается в поверхностную зону исследуемого препарата. А. Таубман

50908. Связь между адсорбцией паров и смачиванием и подтверждение эффекта Ребиндера — влияния поверхностной активности паров на механическую прочность. Эйхборн (Beziehung zwischen Dampfadsorption und Benetzung und Bestätigung von Rehbinder-Effekten der Beeinflussung mechanischer Festigkeit durch Grenzflächenaktivität von Dämpfen. Eichborn Johann-Ludwig v.), Kolloid-Z., 1956, **149**, № 2-3, 128—129 (нем.)

При размоле цементного клинкера, мрамора и кварца на вибрационной мельнице в атмосфере, насыщ. парами воды, ацетона, нитрометана, петр. эфира, гексана, бензола, CCl_4 и этилформиата, уд. поверхность материала растет быстрее, чем в сухом воздухе. Эффект облегчения диспергирования под влиянием паров полярных в-в возрастает с уменьшением размеров измельчаемых частиц. При измельчении стекла пары ацетона и этилформиата уменьшают эффективность размола, что может быть объяснено смазочным действием адсорбционных слоев на поверхности частиц. Автор связывает это, кроме того, с рассасыванием напряжений из-за пластификации поверхности стекла под влиянием полярных жидкостей. И. Слоним

50909. Поверхностные реакции глинистых минералов. Мортленд, Эриксон (Surface reactions of clay minerals. Mortland M. M., Erickson A. E.), Soil Sci. Soc. America Proc., 1956, **20**, № 4, 476—479 (англ.)

Изучено влияние степени размола в шаровой мельнице глинистых минералов: каолинита (I), пирофил-

лита (II), иллита (III) и монтмориллонита (IV) на емкость поглощения (*L*) катионов, удерживающую способность (γ) по этиленгликолю и адсорбцию NH_3. При размоле I и II уд. поверхность *S* увеличивается в ~ 3 раза, а *L* в 2—2,5 раза; у III *S* почти не изменяется, но *L* несколько растет; у IV *S* и *L* не изменяются; рентгенографически установлено, что новые кристаллич. формы и аморфная фаза при размоле не образуются. Прямой связи между *L* и γ не найдено. Показано, что *S*, вычисленные по γ и по адсорбции NH_3 (БЭТ), в случае I—III очень близки; у IV *S* по NH_3 гораздо больше, чем по γ. З. Высоцкий

50910. Влияние условий образования и структуры гидроокиси алюминия на ее адсорбционную активность. Левина С. А., Ермоленко Н. Ф., Сб. научн. работ. Ин-т химии АН БССР, 1956, вып. 5(1), 194—203

Исследована дисперсность, адсорбционная активность и старение геля $Al(OH)_3$ в момент образования и диализованного. Диализ приводит к укрупнению частиц и уменьшению их адсорбционной активности. Адсорбция салициловой к-ты из бензола и ацетона меньше, чем из воды. Увеличение т-ры высушивания до 800° снижает адсорбцию салициловой к-ты до нуля. А. Клячко

50911. Обезвоживание гидратов окиси алюминия. III. Образование системы пор в ходе обезвоживания гиббсита. Бур, Стеггерда, Звитеринг (The dehydration of alumina hydrates. III. Formation of the pore system during the dehydration of gibbsite. Boer J. H. de, Steggerda J. J., Zwietering P.), Proc. Koninkl. nederl. akad. wet., 1956, **B59**, № 5, 435—444 (англ.)

Снятием изотерм адсорбции N_2 при 77,3° K, микроскопически, электронномикроскопически и рентгенографически исследовано образование системы пор при дегидратации (Д) гиббсита (I). Вначале путем интрагранулярной гидротермальной р-ции I превращается в бемит с образованием в гранулах очень крупных полостей-пор; затем по мере дальнейшей Д и образования χ-Al_2O_3 образуются плоские поры шириной ~ 30 A между пластинчатыми кристаллитами (ПК) толщиной ~200 A, расположенными параллельно плоскостям спайности исходного I; наконец, ПК превращаются в стержневидные кристаллиты (СК) с порами ~ 10 A между ними. В ходе Д *S* изменяется от 1,3 $м^2/г$ (200°) до максим. *S* = 300 $м^2/г$ (300°) с остаточной влажностью ~ 10%; > 300° из-за спекания *S* резко уменьшается, ширина мелких пор растет и тридисперсная система пор постепенно превращается в монодисперсную. Ориентация СК в образцах сохраняется вплоть до 1200°. Часть II см. РЖХим, 1955, 42787. З. Высоцкий

50912. Газофазная хроматография. Сен (Gas-phase chromatography. Sen Buddhadev), Sci. and Culture, 1957, **22**, № 7, 373—379 (англ.)

Популярный очерк. В. А.

50913. Гидродинамическая модель сорбционной колонны. Чмутов К. В., Филатова Н. В., Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2801—2806

Предложена модель сорбционной колонны, состоящая из длинной плоской кюветы, разделенной вертикальными перегородками на большое число ячеек. Просвет между перегородками и верхней стенкой кюветы можно изменять. Ячейки последовательно заполняются жидкостью, подаваемой с одной стороны, моделируя таким образом сорбцию в-ва слоями сорбента. Глубина ячеек эквивалентна емкости сорбента, изменение просвета между ячейками — изменению кинетики сорбции. Изучены следующие процессы: параллельный перенос в-ва вдоль колонны: вытеснение одного в-ва другим, лучше сорбируемым; расклинивание зон третьим в-вом; разделение смеси двух в-в. Во всех случаях модель давала картину движения зон, хорошо совпадающую с теор. ожидаемой и известной из опыта. Л. Дмитренко

50914. Колонка для хроматографии в парообразной фазе с малым сопротивлением. Сёренсен, Сёльтофт (A low-resistance vapour-phase chromatograph column. Sørensen Ib. Søltoft P.), Acta chem. scand., 1956, **10**, № 10, 1673—1674 (англ.)

При применении NaCl в качестве носителя неподвижной фазы (РЖХим, 1955, 26406) падение давления в колонке составляет 52 *мм* рт. ст. для длины 2 *м*, а в случае сетчатых спиралей из нержавеющей стали типа Диксон 4,5 *мм* рт. ст. Разделение смеси метиловых эфиров жирных к-т C_8—C_{18} протекает почти одинаково на NaCl и на спиралях, но в последнем случае пики более симметричны. Б. Анваер

50915. Константы равновесия ионообменных реакций. Янг (Die Gleichgewichtskonstante von Ionenaustauschreaktionen. Jangg G.), Österr. Chem.-Ztg, 1957, **58**, № 3-4, 40—45 (нем.)

Излагаются теоретич. основания и описана практич. методика определения констант ионообменного равновесия в условиях статич. опыта. См. J. Chem. Soc., 1950, 1845; 1951, 493. В. Анохин

50916. Разделение нитратов тория и урана с помощью анионного обмена. Карсуэлл (Separation of thorium and uranium nitrates by anion exchange. Carswell D. J.), J. Inorg. and Nucl. Chem., 1957, **3**, № 6, 384—387 (англ.)

Показано, что в отличие от U и Ce, Th образует в азотнокислых р-рах анионные комплексы и благодаря этому заметно поглощается смолами-анионитами. Определены коэф. распределения Th(4+) и U(6+) между анионитом деацидит FF и р-рами HNO_3 различной конц-ии и проведено хроматографич. разделение Th и U на колонке с тем же анионитом. Вследствие замедленности процесса ионного обмена хроматографирование рекомендуется вести при нагревании (77°) и отмывку U производить 4 н. HNO_3. После выхода из колонки полосы U сорбированный Th отмывается чистой водой. Разделение фракций U и Th количественно. В. Анохин

50917. О значении диффузионных потенциалов в кинетике ионного обмена. Шлёгль, Хельферих (Comment on the significance of diffusion potentials in ion exchange kinetics. Schlögl R., Helfferich F.), J. Chem. Phys. 1957, **26**, № 1, 5—7 (англ.)

Указывается на необходимость учета градиента электрич. потенциала, возникающего вследствие неравенства подвижностей обменивающихся ионов, при исследованиях по кинетике и динамике ионообменных процессов. Если при рассмотрении процесса считать, что р-р сильно разбавлен и конц-ия его не меняется, кинетика определяется стадией диффузии через пограничный слой жидкости, а константа ионообменного равновесия равна 1, то можно избежать больших математич. трудностей при теоретич. анализе процесса на основе диффузионных ур-ний Нернста — Планка. В. Анохин

50918. Обменная адсорбция на алюмокремневых гелях. Шишниашвили (Абменная адсорбцыя на алюмакрэмневых гелях і глінах. Шышніашвілі М. Е.). Весці АН БССР, Сер. фіз.-тэхн. н., Изв. АН БССР. Сер. физ.-техн. н., 1956, № 3, 37—46 (белорусск.)

Смешением 0,1 н. р-ров $AlCl_3$ или $Al(NO_3)_3$ с Na_2SiO_3 получены алюмокремневые гели (АКГ) и подвергнуты очистке электродиализом. Хим. и потенциометрич. методами изучена адсорбция катионов и анионов на АКГ в зависимости от pH р-ра. Показано, что адсорбция катионов (K^+, Ba^{2+}) растет с ростом pH р-ра. Изоионная точка, в которой адсорбция молекулярна, для

$BaCl_2$ и K_2SO_4 лежит в слабокислой области (pH 4,6 и 5,3), что связано с наличием обменного алюминия в АКГ. Натуральная бентонитовая глина «аскангель» имеет после электродиализа обменную емк. 76,0 *мэкв* на 100 *г*, причем 88,5% общей емкости составляет обменный Al. Автор делает вывод, что электродиализованный аскангель является не H-бентонитом, как это считают многие исследователи, а Al-бентонитом. См. также РЖХим, 1953, 4428. И. Слоним

50919. **Температурные и энергетические характеристики ионообменных реакций в почвах. Поляков Ю. А.** В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 2-я комисс. Химия почв. М., 1956, 185—197 (русск.); 198—208 (франц.)

Показано, что при обмене ионов одинаковой валентности (K^+, NH_4^+) на подзолистых почвах и черноземе константы равновесия *K* близки к единице, а при обмене ионов различной валентности (Ca^{2+}, NH_4^+) колеблются в пределах 0,15—0,26. Эксперим. данные вполне удовлетворительно описываются ур-ниями Б. П. Никольского. Численные значения приращений энтальпии, свободной энергии и энтропии свидетельствуют об обратимости процессов, или, упрощенно, об изоэнергетич. характере рассматриваемых р-ций. Эти характеристики показывают также, что адсорбционные соединения $ПК^+$ и $ПCa^{2+}$ термодинамически более устойчивы, чем $ПNH_4^+$. По резюме автора

50920. **Интерполимерные ионо-избирательные мембраны. I. Приготовление и характеристика сульфополистирол-динелевых мембран. Грегор, Джейкобсон, Шэр, Уэтстон. II. Приготовление и характеристика поликарбоновокислых динелевых мембран. III. Приготовление и характеристика четвертично-аммоний-динелевых анионо-избирательных мембран. Уэтстон, Грегор** (Interpolymer ion-selective membranes. I. Preparation und characterization of polystyrenesulfonic acid-dynel membranes. Gregor Harry P., Jacobson Harold, Shair Robert, Wetstone David M. II. Preparation and characterization of polycarboxylic acid-dynel membranes. III. Preparation and characterization of quaternary ammonium-dynel anion-selective membranes. Wetstone David M., Gregor Harry P.), J. Phys. Chem. 1957, **61**, № 2, 141—147; 147—151; 151—154 (англ.)

Общий для всех перечисленных мембран (Мб) способ приготовления заключается в образовании тонких пленок при испарении р-ров смеси линейного полиэлектролита (ПЭ) с динелем (сополимер акрилонитрила с хлорвинилом). Мб, изготовленные из полистирола (I), винилметилового эфира и малеинового ангидрида (II) и из поливинилимидазола, переведенного в четвертичное основание посредством йодметила (III), характеризуются следующими показателями: толщина Мб **I** 50—50 μ, Мб **II** 1—113, Мб **III** 1—30 μ; отношение ПЭ: динель у Мб **I** 1 : 15—1 : 2, у Мб **II** 1 : 6—1 : 1, у Мб **III** 1 : 5—1 : 1; омич. сопротивление в 0,1 *M* р-ре KCl у Мб **I** 5, у Мб **II** 0,26 и у Мб **III** 5 *ом·см²*. Потенциалы Мб между 0,2 и 0,1 *M* р-рами KCl у лучших образцов Мб **I** 15,3—15,6, у Мб **II** 14,9—15,8 и у Мб **III** 15,5—15,8 *мв*, при теоретич. максим. значении 16,1 *мв*, что указывает на некоторую проницаемость Мб для ионов одноименных с полиионами Мб. Собственная моляльность ПЭ оценивается для Мб **I** в пределах 0,3—7, для Мб **II** 0,4—4,4 и для Мб **III** 2,1—5,7. Измерены, кроме того, осмотич. потоки 1 *M* р-ров сахара через Мб. Измерения биионного потенциала катионитовых Мб в комбинациях LiCl/KCl и $CaCl_2$/KCl показали значительную проницаемость Мб **I** и **II** для катиона Ca^{2+} сравнительно с катионом K^+, а у Мб **II**, кроме того,— пониженную для Li^+. Биионный потенциал Мб **III** в комбинации 0,01 *M* KJO_3/0,01 *M* KCl показывает преобладающую проницаемость Мб **III** для Cl^-, что может объясняться влиянием стерич. препятствий.

В. Анохин

50921. **Электрохимические исследования ионитов Часть 21. Электрофоретическое концентрирование растворов хлористого натрия посредством ионообменных мембран II. Исибаси, Сэйяма, Сакаи** (イオン交換體の電氣化學的研究. 第21報. イオン交換樹脂膜による食鹽水の電解濃縮について. そのII. 石橋信彦, 清山哲郎, 坂井渡), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 12, 572—577 (японск.; рез. англ.)

Излагается теория процесса электрофоретич. концентрирования р-ров электролитов в многомембранных ячейках и на примере р-ров NaCl исследуется вопрос о потреблении электроэнергии в зависимости от заданной скорости процесса, чисел переноса ионов в мембранах, электропроводности, коэф. диффузии, конц-ии р-ра и пр. Часть 20 см. РЖХим, 1957, 37334

В. Анохин

50922. **Приготовления и свойства коллодионных матричных мембран сильноосновного типа. Готлиб, Нейхоф, Зольнер** (Preparation and properties of strong base type collodion matrix membranes. Gottlieb Melvin H., Neihof Rex, Sollner Karl), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 154—159 (англ.)

Анионитовые мембраны (Мб) изготовляются путем адсорбции поли-2-винил-N-метилпиридинийбромида (с отношением Br : N, равным 65—85% от теоретич. для четвертичного основания) из водн. р-ра на предварительно подготовленной коллодионной пленке. Мб обладают свойствами сильноосновного анионита, механич. прочны и эластичны. Образцы Мб с повышенной пористостью обладают значительной аномальной осмотич. активностью. Электрич. концентрационный потенциал лучших образцов Мб в ячейках с р-рами KCl достигает почти теоретич. величины при малых абс. значениях конц-ий *c* по обе стороны Мб; при больших *c* заметны отклонения от теории. Проницаемость анионов Cl в 0,1 н. р-рах KCl в 500—1300 раз, а в 0,01 н. р-рах — в 5000—32 000 раз больше, чем для катионов K^+; в р-рах $CaCl_2$ это соотношение еще на 2—3 порядка больше. Омич. сопротивление Мб в 0,1 н. р-ре KCl ~10 *ом/см²*. Биионные потенциалы в ячейках с р-рами Na-солей различных к-т значительно выше наблюдаемых с протаминовыми Мб. (ср. РЖХим, 1955, 20930)

В. Анохин

50923. **Ионообменные мембраны в биионных системах. Гельферих, Оккер** (Ionenaustauschermembranen in biionischen Systemen. Helfferich F., Ocker H. D.), Z. phys. Chem. (BRD), 1957, **10**, № 3-4, 213—235 (нем.)

На сульфофенол-формальдегидных катионитовых мембранах (Мб), включенных в систему типа: р-р AX|Мб|р-р BX (где AX и BX — два электролита), измерены коэф. диффузии, концентрационные профили диффундирующих катионов в Мб, интердиффузионные потоки Φ_{Na} и биионные потенциалы *E* Мб в комбинациях $Na^+ - H^+$, $Na^+ - K^+$ и $Na^+ - Sr^{2+}$. Результаты использованы для проверки теории биионных систем, основанной на диффузионных ур-ниях Нернста — Планка. Входящие в расчеты величины (коэф. самодиффузии катионов, электропроводности и изотермы сорбции) взяты из независимых измерений. Получено очень хорошее согласие вычисленных и опытных значений Φ_{Na} и *E*. В. Анохин

См. также: Термодинамика 50671. Поверхностное натяжение стекла 51967. Исслед. поверхностей 50791, 50794, 50796. Хроматография 51699. Ионный обмен 51700. Иониты 52773—52775. Электрофорез 51701, 51702

ХИМИЯ КОЛЛОИДОВ. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Редактор *Н. А. Фукс*

50924. **Методы исследования структуры пористых материалов. Венке** (Methoden zur Untersuchung der Struktur von porösen Stoffen. Wencke Karl a), Wiss. Ann., 1956, Beih., 233—248 (нем.)

Обзор. Библ. 31 назв.

50925. **Состояние малых количеств радиоэлементов в растворах. I. Состояние 3- и 4-валентного рутения в солянокислых растворах. Старик И. Е., Косицын А. В.,** Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 2, 444—451

Изучена адсорбция Ru (3+) и Ru (4+) на стекле из 10^{-4} — 10^{-7} *М* р-ров хлоридов Ru при различных рН. Методом ультрафильтрации установлена область существования в исследованных р-рах Ru в колл. форме. Показано, что адсорбция Ru на стекле имеет максимум в узком (~ 5) интервале рН, связанный с переходом Ru в колл. состояние. Из полученных данных вычислены приближенные значения произведения растворимости гидроокисей Ru(3+) и Ru(4+).

Из резюме авторов

50926. **О реологии водных глинистых систем. Часть II. Набухание, тиксотропия и механические свойства натрий-монтмориллонитовых гелей. Пактер** (Studies in the rheology of clay-water systems. Part 2. The swelling, thixotrophy and mechanical properties of sodium montmorillonite gels. Packter A.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 1, 60—69 (англ.; рез. нем.)

Объемы набухания (V_{sw}) Na, Са-монтмориллонитовых глин (МГ) (См. РЖХим. 1957, 44254), увеличиваются по мере дезагрегации частиц и достигают заметных значений при $d < 0{,}3\mu$. При одинаковом составе катионного комплекса V_{sw} возрастает с увеличением анизометрии. Седиментационный объем, полученный на центрифуге, изменяется по тем же закономерностям, что и V_{sw}. Изучение кинетики желатинизации МГ при помощи вискозиметра Штормера показало, что для гетерокоагулирующих систем (I) $dS/dt = K_g(S_\infty - S_t)$, где S_t — прочность структуры в момент t, S_∞ — предельная прочность, K_g — константа скорости. Энергия активации желатинизации $E = 14\,000$—$17\,000$ *кал/моль* для различных МГ с содержанием Na 80—90 *мЭ/100 г*. У систем, не подверженных гетерокоагуляции (II), заметная прочность структур наблюдается лишь при высокой конц-ии. S_∞ достигается через 1—2 мин. после прекращения перемешивания. Для II $S_\infty = KC^3$, тогда как для I $S_\infty = KC^6$ при меньших конц-иях C. Изучены зависимости S_∞ и S_0 от вязкости. Полученные эксперим. данные объясняются при рассмотрении простой геометрич. модели гетерокоагуляции по типу «карточного домика».

Б. Шахкельдян

50927. **Оценка степени коагуляции и глинистых растворов. Жуховицкий С. Ю.,** Нефт. х-во, 1957, № 2, 18—22

При изучении зависимости статич. напряжения сдвига (Θ) от условной вязкости (T) глинистых растворов (ГР) с различной конц-ией твердой фазы приборами СНС-2 и СПВ-5 при условии предварительного разрушения структуры обнаружена линейная зависимость $\Theta =$ КС $(T - 15)$ + ПС, где КС — коэф. структурообразования, ПС — прочность первичной структуры, т. е. часть Θ, которая не зависит от конц-ии ГР. $T = 15$ соответствует вязкости чистой воды. КС и ПС, объективно характеризующие степень коагуляции, предопределяют изменение Θ при увеличении конц-ии ГР в процессе бурения. Для предупреждения чрезмерного структурообразования КС рекомендуется поддерживать в пределах 0,25—0,50 *мг/см² сек*, а ПС 15—25 *мг/см²*.

Б. Шахкельдян

50928. **О типах структурообразования в глинистых растворах. Гурвич М. М.,** Коллоидн. ж., 1956, **18**, № 6, 666—673 (рез. англ.)

Структурно-механич. свойства глинистых суспензий изучены при помощи ротационного вискозиметра с постоянной скоростью вращения наружного цилиндра 0,003 об/сек. Измерение статич. предельного напряжения сдвига P_r и остаточного напряжения (после прекращения вращения) P_0 привело к установлению двух типов структур. Для структур 1-го типа (I) характерно резкое спадание P до P_0 при прекращении вращения в момент достижения P_r, тогда как для структур 2-го типа (II) наблюдается постепенное снижение. P_r у II возрастает со временем старения и снижается при механич. воздействиях. У I P_r от времени не зависит, а при механич. воздействиях повышается, что, вероятно, объясняется временным сцеплением флокул, образующих I. Автор полагает, что, в отличие от типично тиксотропных II, в I структуры конденсационного типа подавляют тиксотропию. Различие типа структур зависит от степени гидратации глины. Увеличение последней в несколько раз при введении в суспензию зыхской глины в воде р-ра гуматов Na способствует переходу I в II. Б. Ш.

50929. **Равновесие вязко-пластической дисперсной системы на вращающемся диске. Гуткин А. М.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 31—34 (рез. англ.)

Теоретически найдено распределение деформаций и напряжений в слое пластич. среды, находящемся на вращающемся диске в состоянии равновесия. Получено соотношение между предельным радиусом слоя в равновесном состоянии и предельным напряжением сдвига E. Найденная ф-ла применена к расчету E на основании опытов Н. В. Тябина и др. (Труды Казанского химико-технологич. ин-та, вып. 16, Казань, 1951).

Резюме автора

50930. **К исследованию структурированных суспензий. Кургаев Е. Ф.,** Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 72—77 (рез. англ.)

Изучена кинетика осаждения хлопьевидных суспензий (С) $Fe(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$), $CaCO_3$ и их смесей, образующихся в процессах коагуляции и умягчения воды. По зависимости скорости осаждения и уплотнения слоя С от начальной высоты рассчитаны их физ. параметры: объемный вес, прочность на сжатие, величина сил сцепления между частицами и кол-во воды, иммобилизованной структурной сеткой. Обнаружена линейная зависимость между коэф. адгезии и массой хлопьевидных частиц. Увеличение доли Mg в С $Mg(OH)_2 + CaCO_3$ вызывает переход конденсационно-кристаллизационной структуры к коагуляционной с уменьшением объема кристаллов $CaCO_3$ и объемного веса хлопьев. Зависимость между силами сцепления в этих структурах и кол-вом иммобилизованной воды выражается гиперболой, вершина которой соответствует переходу от одного вида структурообразования к другому. С $Al(OH)_3 + Fe(OH)_3$ имеют оптимальные физ. параметры при соотношении компонентов 1 : 1.

И. Слоним

50931. **Вязкость пигментных суспензий и гидродинамический объем дисперсной фазы. Динтенфасс** (The viscosity of pigment suspensions and the hydrodynamical volume of the dispersed phase. Dintenfass L.), Chemistry and Industry, 1957, № 5, 141—142 (англ.)

При изучении вязкости суспензий ряда пигментов установлено соотношение $\lg\eta = F/(1 - F)$ (1), где η — относительная вязкость, F — седиментационный объем пигмента. При малых конц-иях (1) становится

аналогичным ур-нию Эйнштейна. Если F рассматривать как гидродинамич. объем пигментной фазы с включением адсорбированного и иммобилизованного связующего, то (1) справедливо и для тиксотропных суспензий. Для ньютоновских суспензий F рассматривается как гидродинамич. эквивалент объемной конц-ии C: $F = kC$, где k меняется от 1,2 для пигментов с примерно сферич. частицами до 1,9 для некоторых глин. При повышении скорости связанное связующее частично или полностью освобождается, F снижается и при скоростях выше критической становится равным седиментационному объему диспергированной ньютоновской суспензии такого же состава. Б. Шахкельдян

50932. Исследование структур в суспензиях сажи. 2. Влияние температуры и добавок поверхностно-активных веществ на структурирование сажевых суспензий. У-Шу-Цю, Ямпольский Б. Я., Воюцкий С. С., Коллоидн. ж., 1956, **18**, № 6, 748—754 (рез. англ.)

Методом измерения электропроводности (λ) исследовано влияние т-ры и (ПАВ) на структурирование суспензий сажи (СС) в вазелиновом масле. Кривые зависимости максим. λ СС от конц-ии сажи показали, что увеличение конц-ии дисперсной фазы, способствующее структурообразованию, повышает λ. Установлено, что при повышении т-ры 10%-ной СС до 80° λ постепенно увеличивается, по-видимому, в связи с образованием коагуляционной структуры, дальнейшее же повышение т-ры до 120° вызывает уменьшение λ, обусловленное частичным разрушением структуры. Показано, что введение олеиновой к-ты вызывает снижение λ, особенно резкое при малых добавках к-ты. Снижение λ под влиянием ПАВ авторы объясняют образованием на частицах сажи защитных адсорбционных оболочек, препятствующих формированию структурной сетки, обладающей электронной проводимостью. Сообщение 1 см. Коллоидн. ж., 1951, **13**, 333. М. Липец

50933. Структурно-механические свойства взаимных коагулятов. Фазылова М. Ф., Запрометов Б. Г., Изв. АН УзССР. Сер. хим. н., 1957, № 1, 55—65 (рез. узб.)

Изучены структурно-механич. свойства коагелей и коагулятов, полученных при взаимной коагуляции разноименно ($Fe(OH)_3 + V_2O_5$, SiO_2 или суспензии лёсса и глины) и одноименно ($SiO_2 - V_2O_5$, $As_2S_3 - V_2O_5$ и золи V_2O_5, As_2S_3 и SiO_2 с золем канифоли) заряженных золей. Механич. прочность осадков растет до известного отношения между компонентами, а затем падает. Бо́льшая прочность наблюдается при соотношениях, дающих большой объем осадка. Изучена также сорбционная способность к парам воды и бензола высушенных чистых компонентов и смешанных коагулятов. Н. Фукс

50934. Об особенностях кривых нейтрализации коллоидных кислот глин. Гупта (On the features of the neutralisation curves of the colloidal clay acids. Gupta S. L.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 5, 282—283 (англ.)

При нейтр-ции колл. к-т глин, напр. бентонита разных месторождений, получаются кривые нейтр-ции (КН) двух типов. КН 1-го типа начинаются резким ростом pH (как при титровании сильной к-ты), затем проходят через точку перегиба и кончаются, как КН слабой к-ты; такие КН хорошо описываются выведенными автором ранее ур-ниями (РЖХим, 1957, 14991). КН 2-го типа начинаются медленным увеличением pH (как при титровании к-ты средней силы), затем рост pH замедляется, кривая проходит через точку перегиба и кончается, как КН очень слабой к-ты. 2-й тип КН встречается в том случае, когда решетка минерала сжата по оси c или малы расстояния между частицами и ионы Na^+ могут проникнуть в решетку или между частицами лишь после некоторого набухания после прибавления первых порций NaOH. И. Слоним

50935. Статистическая термодинамика концентрированных коллоидных растворов. Часть I. Белл, Левин (Statistical thermodynamics of concentrated colloidal solutions. Part 1. Free energy of electrical double layers. Bell G. M., Levine S.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 143—158 (англ.)

Так называемая электрич. свободная энергия F_e конц. колл. р-ра рассчитана при помощи предложенного Дебаем и Гюкелем процесса зарядки. Особенно простое выражение получено для разности $F_e - E_e$ (E_e — электростатич. энергия системы), которую можно обычно считать равной $-TS_e$, где S_e — энтропия перегруппировки ионов при образовании двойного слоя. Учтен также эффект распределения зарядов внутри колл. частиц. Путем варьирования F_e и хим. части F_c свободной энергии системы выведены ур-ния равновесного распределения зарядов по поверхности частиц. Метод расчета суммы $F_e + F_c$, предложенный Фервеем и Овербеком, обобщен и распространен на конц. системы. Полученные ф-лы позволяют просто вычислять свободную энергию системы из стержнеобразных частиц, правильно расположенных в среде с одним типом ионов. Резюме авторов

50936. Активность противоионов в коллоидных растворах. III. Добри, IV. Бурде, Добри (Sur l'activité des ions compensateurs dans les solutions colloïdales. III. Dobry A. IV. Bourdais Jacques, Dobry A.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 320—323; 360—366 (франц.)

III. Измерена э.д.с. (E) цепей (1), состоящих из каломельного электрода, солевого мостика и золя с электродом, обратимым относительно противоиона, а также цепей (2), в которых вместо золя взят равновесный с ним р-р. Опыты проведены с золями гидроокиси железа (I) и полиакрилата серебра (II). Показано, что хим. природа соли, взятой для мостика, не влияет на E, если подвижности аниона и катиона примерно одинаковы. Разность E 1-й и 2-й цепей для II, в согласии с ур-нием Овербека (РЖХим, 1955, 7301), равна $(RT/F) \times \lg(\sigma_i / \sigma_e)$ (1), где σ_i и σ_e — электропроводности золя и равновесного р-ра. Ур-ние Овербека соблюдается также при прибавлении к II KNO_3. Однако рассчитанные по электрометрич. данным активности Ag^+ (a_{Ag}) в II больше, чем определенные из осмотич. измерений, и нельзя считать доказанным, что они представляют истинные термодинамич. активности. Для I ур-ние (1) не соблюдается, так как ионы H^+ в золях I имеют подвижность значительно бо́льшую, чем остальные ионы.

IV. Указанным выше методом определены a_{Ag} в р-рах серебряных солей сополимеров акриловой или малеиновой к-ты с акриламидом. Содержание к-ты и амида в полимерах характеризуется параметром ρ, выражающим число карбоксильных групп на 100 атомов C в цепи: для полиакриловой к-ты $\rho = 50$, для сополимеров, содержавших наименьшее кол-во к-ты, $\rho = 48$. Все сополимеры образуют в водн. р-ре мицеллы с примерно одинаковым мол. в. $18-20 \cdot 10^6$, а ρ пропорционален общему заряду мицеллы. По a_{Ag} и общей конц-ии c_{Ag} рассчитан коэф. активности $f(a) = a_{Ag} / c_{Ag}$. Получено эмпирич. ур-ние, связывающее $f(a)$ с конц-ией противоионов и составом сополимера $f(a) = 1/(1 + A\rho^{1/2}c_{Ag}^{1/2})$, где A — постоянная. Принимая (часть I, РЖХим, 1956, 12580), что активность указывает число «свободных» противоионов, авторы показывают, что при больших ρ соблюдается закон действия масс. Для сополимеров

с малыми и средними значениями ρ кажущаяся константа диссоциации рK выражается ур-нием рK=(рK)$_{a,\rho\to 0}$+ $+ B\rho - bcf(a)$, где (рK)$_{a,\rho\to 0}$ — предельное значение рK, B, b и A — постоянные. Ур-ние Овербека правильно передает общий ход изменения рK с ρ, но дает заниженные значения константы диссоциации. Часть II см. РЖХим. 1956, 15786. И. Слоним

50937. Электрофоретическая подвижность и изоэлектрическая коагуляция золей и суспензий йодистого серебра. Мирник, Флайшман, Тежак (Electrophoretic mobility and the isoelectric coagulation of the silver iodide sols and suspensions. Mirnik M., Flajšman F., Težak B.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 3, 167—174 (англ.; рез. сербо-хорв.)

Изучен электрофорез и коагуляция гидрофобных золей AgJ в интервале 6,5 > pAg > 2,8 в зависимости от продолжительности их сохранения и от конц-ий $NaNO_3$. Нефелометрич. определения величины pAg коагуляции золей показывают, что нулевые точки подвижности частиц совпадают с «положительной» областью устойчивости золей. Показано, что как метод приготовления золей, так и продолжительность сохранения их являются важным фактором для достижения определенной степени коагуляции. В области «отрицательной» устойчивости золей электрофоретич. потенциалы, так же как и необратимые потенциалы Ag — AgJ-электрода, менее отрицательны, чем обратимые потенциалы Ag — AgJ, что и является причиной устойчивости отрицательно заряженных частиц. В области изоэлектрич. коагуляции (6,2 > pAg > 4,5) как электрофоретич. потенциалы, так и необратимые потенциалы Ag — AgJ резко возрастают параллельно обратимым более положительным потенциалам Ag — AgJ. Устойчивость положительно заряженных частиц объясняется тем, что обратимые потенциалы Ag — AgJ более положительны, чем электрофоретические. По мнению авторов, ориентация диполей H_2O является важным фактором стабилизации лиофобных золей. Т. Крмоянь

50938. ζ-потенциал частиц каолинита. Стрит, Бьюкенен (The ζ-potential of kaolinite particles. Street N., Buchanan A. S.), Austral. J. Chem., 1956, 9, № 4, 450—466 (англ.)

Изучены свойства суспензий каолинита (I). По БЭТ определена уд. поверхность частиц; отсюда вычислен эквивалентный радиус частиц $0{,}15\cdot 10^{-4}$ *см*. Сняты кривые потенциометрич. и кондуктометрич. титрования суспензий I р-рами LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ и рассчитаны конц-ии различных ионов в интермицеллярной жидкости. Измерена электрофоретич. подвижность частиц I и по методу Стигтера и Майселса (РЖХим, 1955, 42731) определены истинные значения ζ-потенциала в функции конц-ии прибавленных оснований. Начальный рост ζ при прибавлении щелочей увеличивается в ряду Li < Na < K, что объясняется возрастанием радиуса катиона. Прибавление $Ca(OH)_2$ или $Ba(OH)_2$ вызывает лишь незначительное увеличение ζ, а затем потенциал уменьшается из-за сжатия двойного слоя. В щел. среде края частиц I приобретают отрицательный заряд; повидимому, происходит также адсорбция OH^- на поверхностях [001]; все это ведет к значительному возрастанию поверхностной плотности заряда частиц I. И. Слоним

50939. Численное решение уравнения Пуассона — Больцмана для сферической молекулы полиэлектролита. Уолл, Берковиц (Numerical solution to the Poisson-Boltzmann equation for spherical polyelectrolyte molecules. Wall F. T., Berkowitz Joan), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 114-122 (англ.)

Ур-ние Пуассона-Больцмана (П.—Б.) для проницаемого сферич. иона полиэлектролита (ПЭ) в присутствии меньших ионов точно решено с помощью счетной машины. В одном случае принято, что ион ПЭ погружен в р-р простого электролита, а во втором — что он окружен только собственными противоионами. Так как электростатич. потенциальная энергия малого иона в центре иона ПЭ равна нескольким kT, ур-ние П.—Б. не может быть линеаризовано с помощью приближения Дебай — Хюккелевского типа. Доля противоионов, удерживаемых внутри сферы, образуемой полиионом, рассчитывается после решения ур-ния П.—Б. Уровень ионной ассоциации такого типа, при разумных значениях мол. параметров, ≈ 50—75%, в удовлетворительном согласии с экспер. наблюдениями, основанными на исследовании переноса ионов. Из резюме авторов.

50940. Конфигурация цепи полиэлектролита в растворе. Кригер (Configuration of a polyelectrolyte chain in solution. Krieger Irvin M.), J. Chem. Phys., 1957, **26**, № 1, 1—4 (англ.)

На основе ур-ния Гиббса — Больцмана находится функция распределения конфигураций заряженной цепной макромолекулы (ММ). При этом энергия ММ подразделяется на конфигурационную и электрическую. Последняя рассчитывается как сумма попарных взаимодействий между индивидуальными зарядами. Рассчитывается среднее квадратичное расстояние между концами ММ. При расчетах пренебрегается взаимодействием между ММ и р-рителем и неэлектростатич. взаимодействием между звеньями одной ММ. С. Френкель

50941. Получение органозолей гидроокисей железа и циркония. Маслов В. Н., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 90—92 (рез. англ.)

Разработан метод получения золей гидроокисей Fe и Zr в бензоле или толуоле из соответствующих гидрозолей. К органич. р-рителю прибавляют 1% окисленного керосина, 0,005% каучука и 4% ацетона. Наслаивают р-ритель на гидрозоль и барботируют воздух, насыщенный парами р-рителя. При конц-ии исходного гидрозоля 0,02 *г* Fe/*л* в толуол извлекается до 40% $Fe(OH)_3$. Полученные органозоли устойчивы при хранении и могут быть сконцентрированы упариванием. Облегчение перехода частиц из водн. в органич. фазу при барботировании воздуха объясняется их промежуточной дегидратацией на поверхности раздела водн. р-р/воздух. И. Слоним

50942. Отрицательный предел устойчивости и числа коагуляции галогенидов серебра. Мирник, Флайшман, Шульц, Тежак (The negative activity limit of stability and the coagulation values of the silver halides. Mirnik M., Flajšman F., Schulz K. F., Težak B.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 11, 1473—1475. Discuss., 1475—1476 (англ.)

Исследование влияния нейтр. электролитов ($NaNO_3$, $Ba(NO_3)_2$) на устойчивость золей AgJ, проведенное ранее (РЖХим, 1955, 54801), распространено на золи AgBr и AgCl. Авторы приходят к выводу, что область значений pAg, лежащих между отрицательным и положительным пределами устойчивости золей, является областью изоэлектрич. коагуляции. Влияние $NaNO_3$ (в широком интервале конц-ий 0,1—0,0001 н.) на величину отрицательного предела устойчивости золей AgJ, AgBr и AgCl выражается одной и той же кривой, что указывает на одинаковое строение двойного слоя, определяющего стабильность этих золей. Установлено, что числа коагуляции для ионов разной валентности (Na^+, Ba^{2+} и La^{3+}) практически постоянны в интервале значений pI: для Na^+ 1—8, для Ba^{2+} 2,7—8,8, для La^{3+} 4,1—9,7. А. Таубман

50943. Электропроводность гидрогалогенидов додециламина в водных растворах этанола различной

концентрации. Сирая (The electrical conductivities of dodecylamine hydrohalides in various dilutions of aqueous ethanol. Shirai Michio), Scient. Papers Coll. Gen. Educ., Univ. Tokyo, 1956, 6, № 1, 29—35 (англ.)

Измерена электропроводность при 30° р-ров хлорида (I), бромида (II) и йодида (III) додециламина в воде и в 2 *M* и 4 *M* водн. этаноле. В водн. р-ре I изменение эквивалентной электропроводности Λ с ростом конц-ии *c* типично для колл. электролитов: Λ медленно уменьшается, затем резко снижается в области крит. конц-ии мицеллообразования *c*(кр.) и остается почти постоянной. Прибавление небольших кол-в этанола уменьшает *c*(кр.), а в присутствии большой конц-ии спирта *c*(кр.) растет. Этанол, как правило, снижает Λ, но в некоторой области конц-ий I ($>$ *c* (кр.)) Λ в водн. спирте несколько выше, чем в воде. Изменение свойств р-ров II и III в присутствии этанола аналогично наблюдаемому в р-рах I, но для III *c* (кр.) растет и Λ уменьшается, во всем интервале конц-ий спирта 0—4 *M*. Предлагается объяснение этим наблюдениям. И. Слоним

50944. Влияние больших поверхностноактивных ионов на стабильность гидрофобных коллоидов. Тамамуси (The action of surface active large ions on the stability of hydrophobic colloids. Tamamushi Bun-ichi), Kollid-Z., 1957, **150**, № 1, 44—49 (англ.; рез. нем.)

Исследована стабильность отрицательно заряженных золей сульфидов As и Au в р-рах катионоактивных мыл (КМ) и положительно заряженного золя окиси железа в р-рах анионоактивных мыл (АМ). В зависимости от конц-ии р-ров действие КМ и АМ на соответствующих золях проявляется аналогичным образом: первые добавки вызывают коагуляцию, после чего с увеличением их постепенно возникает частичная или полная пептизация образовавшегося коагулята, если только мыло представляет собой гомолог не ниже C_{12}. В соответствии с этим КМ сенсибилизируют золи в малых конц-иях и стабилизуют их в больших конц-иях. Измерения электрофоретич. подвижности частиц и электрокинетич. потенциала в исследованных системах показывают, что причиной изменения стабильности золей является изменение величины заряда частиц и характера их поверхности (гидрофобизация и последующая гидрофилизация) в результате адсорбции на них моно- или бимолекулярных слоев ионов мыл. А. Таубман

50945. Давление паров фенола и вязкость растворов фенола в водном гексадецилтриметиламмонийбромиде. Гуд, Миллой (The (phenol) vapour pressure and viscosity of solutions of phenol in aqueous hexadecyl-trimethylammonium bromide. Heat of solubilization. Good W., Milloy M. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 33, 872—873 (англ.)

Измерена вязкость р-ров фенола (I) в 1%-ном водн. р-ре гексадецилтриметиламмонийбромида (II) и парц. упругость паров I над р-рами при 25°. При конц-ии I $c \approx 0{,}068$ *M* наблюдается резкий максимум вязкости. Упругость паров I над р-рами в II (*p*) меньше, чем над водн. р-рами I (p_0). Отношение p/p_0 минимально ($\sim 0{,}55$) при $c \approx 0{,}068$ *M*, а при $c \approx 0{,}123$ *M* p/p_0 делается постоянным. Изменение свойств р-ров I с ростом *c* авторы объясняют переходами по схеме: сферич. гидрофильные мицеллы (М) $\rightleftarrows$ ламеллярные М $\rightleftarrows$ сферич. липофильные М $\rightleftarrows$ индивидуальные ионы мыла в водн. I. По величине p/p_0 рассчитано изменение свободной энергии при переходе I из водн. р-ра в 1%-ный р-р II (ΔG). При малых *c* $\Delta G = -360$ *кал/моль*. Принимая, что переход I из воды в М сопровождается небольшим уменьшением энтропии, авторы получают для выделения тепла при переходе — «теплоты солюбилизации» — величину порядка 400 *кал/моль*. И. Слоним

50946. Исследование мицелл поверхностноактивных веществ. I. Строение внутренней фазы мицелл поверхностноактивных веществ. Сасаки, Окуяма, Сайто (The studies on micelles of surfactants. I. The phase in the interior of micelles of surfactants. Sasaki Hiroji, Okuyama Haruhiko, Saito Shūji), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 7, 752—757 (англ.)

Предложен следующий метод исследования внутреннего строения мицелл ПАВ. Солюбилизаты (С), т. е. в-ва, плохо растворимые в воде, солюбилизируются в водн. р-рах ПАВ и их спектры поглощения сравниваются со спектрами для р-ров С в неполярных р-рителях. Если эти спектры идентичны, можно заключить, что внутренняя фаза мицелл ПАВ полностью неполярна. В противном случае молекулы С взаимодействуют с молекулами воды. Описано изменение характеристич. полос поглощения азобензола, желтого ОВ, антрацена и фенантрена при их солюбилизации в водн. р-рах додецилсульфата Na, хлорида триметилдодециламмония и лаурилполиэтиленового эфира. Помимо немедленных смещений и изменений интенсивности ε полос, наблюдались изменения ε со временем, обусловленные образованием Н-связей. Подробный анализ спектральных изменений С показывает, что взаимодействие С с водой на внешней поверхности мицелл ПАВ не может иметь места. Отсюда следует (по крайней мере при конц-иях ПАВ $c \leqslant 10\%$), что внутри мицелл содержится небольшое кол-во воды, уменьшающееся при добавлении неполярных в-в или увеличении *c*. С. Френкель

50947. Определение критической концентрации мицеллообразования дезоксихолата методом красителя. Бовен, Рёйссен (Bepaling van de critische concentratie van micelvorming met kleurstoffen toegepast op Na-desoxycholaat. Boven R., Ruyssen R.), Meded. Vlaamse chem. verenig., 1956, **18**, № 5, 102—111 (флам.; рез. англ., франц.)

Показано, что солюбилизация азобензола дезоксихолатом Na начинается уже при конц-ии $c \approx 1$ *ммоль/л*, но делается заметной лишь при $c > 6$—8 *ммоль/л*. Такая же величина крит. конц-ии мицеллообразования получена и с пинацианолом. С родамином наблюдался ряд осложнений и его применять не рекомендуется. Н. Фукс

50948. Растворимость в растворах мыл. VI. Влияние мыла на верхнюю и нижнюю критические температуры растворения в системах никотин — вода и триэтиламин — вода. Лангбридж, Лоренс, Стенсон (Solubility in soap solutions. VI. The effect of soap upon upper and lower consolute temperatures in the nicotine — water and triethylamine — water systems. Langbridge D., Lawrence A. S. C., Stenson R.), J. Colloid Sci., 1956, **11**, № 4-5, 585—592 (англ.)

Исследовано влияние пальмитата Na (I), бромида цетилтриметиламмония (II) и додецилсульфата Na (III) на взаимную растворимость в системах никотин — вода (1) и триэтиламин — вода (2). В системе 1 добавление все больших кол-в II вызывает все большее сжатие кольца, ограничивающего область неполной смешиваемости компонентов; добавление 20% II вызывает полное смешение компонентов при всех конц-иях никотина в интервале 15—250°. Аналогичное явление вызывает добавление I. Добавление II к системе 2 приводит к резко выраженному повышению нижней крит. т-ры растворения. При добавлении 20—25% III наблюдается внезапное резкое повышение вязкости системы на $\geqslant 4$ порядка. Причина этого заключается в возникновении в ранее изотропном р-ре

жидко-кристаллич. смектич. фазы. При более высокой т-ре эта фаза так же внезапно исчезает. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 3599. А. Таубман

50949. Мицеллообразование в неионогенных детергентах и солюбилизация бензола в их водных растворах. Куроива (非イオン性界面活性劑のミセル形成とベンゼンの溶解化について. 黒岩茂隆),工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 6, 665—667 (японск.)

Путем определения прозрачности водн: р-ров бензола (I) изучено влияние полиоксиэтиленгликолей (ПОГ) на растворимость **I**. Установлено, что по мере увеличения конц-ии ПОГ *c* растворимость **I** сперва весьма быстро возрастает, а затем становится почти постоянной и начинает снова расти уже при значительно бо́льших *c*. М. Брун

50950. Исследования полимолибдатов методом рассеяния света. Часть I. Деполяризация света, рассеянного молибдатом натрия в кислых и щелочных растворах. Ванчу (Light scattering investigations of polymolybdates. Part I. Depolarization of light scattered by sodium molybdate in acid basic solutions. Wanchoo V. N.), Proc. Nat. Inst. Sci. India, 1956, **A 22**, № 3, 149—154 (англ.)

Измерялась деполяризация света, рассеянного в поперечном направлении р-рами молибдата Na (**I**) при конц-иях *c* 0,1—30% и pH 8,0—0,5. ϱ_h проходит через минимум вблизи pH 3—4, из чего следует, что при этих pH тенденция к агрегации максимальна. Однако и при pH 7—8 агрегация имеет место, причем размеры ионов простираются от молекулярных до 110 *мμ*. Судя по характеру изменения ϱ_v, в интервале максим. агрегации агрегаты более симметричны, чем при крайних значениях pH. Зависимость ϱ_v от *c* указывает на заметные изменения формы частиц **I** при разбавлении. Анизотропия максимальна при *c* 15—20% и проходит через минимум при *c* 0,6%. С. Френкель

50951. Состояние кремнезема в водных растворах. II. Растворимость аморфной кремневой кислоты. III. Влияние pH на полимеризацию кремневой кислоты. Гото (水中ケイ酸の狀態に關する研究. 第2報. 無定形ケイ酸の溶解度について. 第3報. ケイ酸の重合に對する pH の影響. 後藤克已), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem., Sec., 1955, **76**, № 12, 1364—1366; 1956, **77**, № 6, 957—959 (японск.)

II. Колориметрическое определение растворимости *c* аморфной кремневой к-ты (**I**) в воде при 0°—200° показало, что при повышении pH *c* резко увеличивается и что между lg*c* и 1/*T* существует почти линейная зависимость. Произведено сравнение значений *c* с данными Александера (РЖХим, 1955, 13601), а также рассмотрен вопрос о **I** в морской воде. Часть I см. РЖХим, 1957, 26406.

III. В литературе указывается, что скорость полимеризации **I** при некотором pH максимальна. Автор не мог обнаружить такого максимума. При низких pH скорость полимеризации пропорциональна конц-ии OH-ионов. Ускоряющее полимеризацию действие OH-иона наблюдается в очень широком диапазоне pH. Процесс деполимеризации также ускоряется OH-ионами. Автор полагает, что процессы полимеризации и деполимеризации обладают общим механизмом. М. Брун

50952. Электронномикроскопическое изучение структуры целлафильтров, набухших в различных жидкостях. Шпандау, Курц (Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Struktur von Cellafiltern in verschiedenen Quellungsmitteln. Spandau Hans, Kurz Robert), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 109—121 (нем.)

Разработан метод электронномикроскопич. изучения набухших целлафильтров (ЦФ). При набухании в воде для фиксирования структуры ЦФ в их порах осаждают нерастворимый осадок, напр. $BaSO_4$ или AgCl. Структуру ЦФ, набухших в органич. р-рителях, фиксируют полимеризацией в них метакрилового эфира. Показано, что ЦФ представляют собой полидисперсные системы, имеющие структуру пен. Отдельные пузырьки соединены «проломами», величина которых определяет проницаемость ЦФ. Внутри ЦФ пузырьки и отверстия между ними распределены равномерно, но с одной стороны ЦФ имеется более плотная пленка. Площадь пор в набухшем ЦФ составляет 16—18% общей площади фильтра, средняя площадь поры 3—$5\cdot10^{-2}$ μ^2, число пор на 1 *см*^{2} порядка $3\cdot10^8$. И. Слоним

50953. К вопросу о характеристике состояния студней высокополимеров. Николаев А. В., Нейман Р. Э., Нейман О. В., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 121—124

Дискуссия с С. М. Липатовым и С. М. Меерсоном (РЖХим, 1956, 9541). Н. Ф.

50954. О ритмическом образовании осадков $CaCO_3$ в гидрогелях. I. О диффузии углекислого газа в гели желатины, содержащие $Ca(OH)_2$. Бузаг, Фракной (Über die rhythmische Bildung von $CaCO_3$-Niederschlägen in Hydrogelen. I. Über die Diffusion der Kohlensäure in $Ca(OH)_2$-haltigen Gelatinegelen. Buzágh A., Fraknóy Veronika), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 97—108 (нем.)

Изучена кинетика и морфология образования $CaCO_3$ при диффузии CO_2 в содержащие $Ca(OH)_2$ (**I**) гели желатины (**II**). В 5%-ных гелях при конц-ии C_I 6—12 *мМ* образуются ритмич. осадки (РО) в виде колец, между которыми наблюдаются лишь отдельные кристаллики $CaCO_3$. Продвижение зоны образования осадка подчиняется закону Фика лишь для больших времен от начала опыта и замедляется с ростом C_I и C_{II}. Расположение колец описывается прогрессией, знаменатель которой растет с уменьшением C_I и увеличением C_{II}; так же меняется и толщина колец. Кондуктометрич. и потенциометрич. титрованием золей **II** р-рами **I** доказано связывание **I** в соотношениях **I**:**II**, соответствующих оптимальному образованию РО в гелях. Авторы считают, что условием образования РО является обратимое связывание **I** с **II**; осадок образуется в области «насыщения» **II**. И. Слоним

50955. Экспериментальные исследования ламинарных систем. 23. Кинетика образования гидроокисных пленок на поверхности растворов аммиаката меди. Мокрушин С. Г., Китаев Г. А., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 93—99 (рез. англ.)

На чистой поверхности р-ра аммиаката меди (**I**) пленка гидроокиси не образуется. Поверхностноактивные в-ва, дающие твердые слои, напр. пальмитиновая к-та, способствуют образованию гидроокисных пленок неоднородной толщины. В присутствии жидкого монослоя олеиновой к-ты при продувании воздуха над р-ром **I** образуется однородная пленка. Интерферометрич. изучение кинетики роста пленки и кинетики испарения NH_3 показывает, что процесс образования пленки состоит из ряда стадий. Вначале испаряется избыточный NH_3, затем тетраammиакат меди гидролизуется до диамминодиаквокомплекса, гидролизуемого при pH 9,0 с образованием частиц $Cu(OH)_2$ размером 100—200 Å, при коагуляции которых и получается пленка. Часть 22 см. РЖХим, 1956, 74607. И. Слоним

50956. Адсорбция и десорбция сажи на хлопке в водной среде. I. Определение поверхностной концентрации сажи на хлопке. Штраусс (Über die Adsorption und Desorption von Ruß an Baumwolle in

wäßrigem Milieu. I. Die Bestimmung der Rußoberflächenkonzentration an Baumwolle. **S t r a u s s W e n n e m a r**), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 134—136 (нем.)

Для изучения кинетики удаления загрязнений с волокон хлопка при стирке разработан метод определения поверхностной конц-ии *c* частиц пигмента на волокне. Установлена эмпирич. зависимость между *c* и отражательной способностью волокна, загрязненного частицами Fe_3O_4 диам. $1 \cdot 10^{-5}$ *см*; при этом кол-во Fe определяли колориметрич. и радиоизотопным методом с применением Fe^{59}. Пересчетом по плотности получено эмпирич. ур-ние для определения *c* частиц сажи того же размера $c = 10^{-5}$ $(5{,}89 \cdot 10^{-2}\alpha - 0{,}40\alpha^2 + 2{,}27\alpha^3 - 4{,}28\alpha^4 + 3{,}71\alpha^5)$ *г* сажи на 1 $см^2$ хлопка, где $\alpha = 1 - R'/R_0$, R' и R_0 — коэф. отражения загрязненного и чистого волокна. Это ур-ние дает значительно лучшие результаты в области больших *c*, чем ранее предложенные ур-ния. И. Слоним

50957. К теории диссолюционной пептизации. П о н о м а р е в В. Д., Изв. АН КазССР. Сер. горн. дела, металлургии, стр-ва и стройматериалов, 1957, вып. 1, 52—72 (рез. каз.)

Автор считает, что растворение твердых тел идет через стадии; грубая дисперсия — колл. дисперсия — мол. дисперсия, а при кристаллизации из р-ра те же стадии проходят в обратном порядке. Таким образом растворение и кристаллизация являются по существу процессами пептизации и коагуляции. См. РЖХим, 1954, 47915. Н. Фукс

50958. О некоторых поверхностных явлениях в нефтяных эмульсиях. Б е н ь к о в с к и й В. Г., Тр. Ин-та нефти. АН КазССР, 1956, **1**, 52—56

Измерено поверхностное натяжение на границе вода — воздух $\sigma_в$, нефть — воздух $\sigma_н$ и на границе вода — нефть $\sigma_{в-н}$ в эмульсиях (Э) кошкарской нефти в пластовой воде. Прибавление деэмульгатора («черный контакт») почти не меняет $\sigma_н$, но значительно снижает $\sigma_в$ и $\sigma_{в-н}$. Аналогичные результаты получены и на модельных Э трансформаторного масла в воде в присутствии олеата Na. При повторном эмульгировании разрушенной Э нефти происходит обращение и образуется Э типа В/М. При повышении т-ры Э, содержащих «черный контакт», $\sigma_{в-н}$ растет из-за десорбции поверхностноактивного в-ва с поверхности раздела; в отсутствие деэмульгатора $\sigma_{в-н}$ не зависит от т-ры в пределах 0°—75°. И. Слоним

50959. Желатинированные эмульсии. 13. Предельные эмульсии типа м/в с тиксотропной дисперсионной средой. К р е м н е в Л. Я., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 68—71 (рез. англ.)

Получены предельно конц. эмульсии (Э) типа м/в при помощи тиксотропных р-ров олеата Na. Основным фактором устойчивости этих Э являются повышенные структурно-механич. свойства защитных адсорбционно-сольватных слоев. Тиксотропное структурирование дисперсионной среды Э вызывает заметное увеличение эмульгирующей способности стабилизатора и уменьшение крит. толщины защитных слов. Э с тиксотропной средой весьма высокодисперсны и однородны по размерам капелек. Часть 12 см. РЖХим, 1955, 28685. Резюме автора

50960. Седиментация шламмов окиси тория при высокой температуре. Р и д, К р о у л и (Sedimentation of thorium oxide slurries at elevated temperatures. **R e e d S. A., C r o w l e y P. R.**), Nucl. Sci. and Engng, 1956, **1**, № 6, 511—521 (англ.)

Измерена скорость седиментации (оседания верхней границы) коагулированных конц. водн. суспензий окиси тория при 150—325°. Опыты проводились в кварцевых трубках с применением киносъемки. Результаты измерений использованы для расчета эффективного размера частиц и кажущегося уд. веса осадков при высоких т-рах. В расчетах принималось, что шламм состоит из агрегированных частиц и что характер агрегатов зависит от т-ры. Резюме авторов

50961. Действие электролитов на бентонитовые суспензии. Б е р н с т е й н, Б а р р (Effect of electrolytes on bentonite suspensions. **B e r n s t e i n H a r r i s B., B a r r M a r t i n**), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 1, 41—44 (англ.)

Изучено влияние электролитов на степень коацервации и реологич. свойства водн. суспензий бентонита (I). Добавление электролитов не вызывает тиксотропии при нетиксотропных конц-иях I (3 *г*/100 *мл*), но предельное напряжение сдвига суспензий при этом возрастает. Последнее наблюдается также при тиксотропных конц-иях I (5 *г*/100 *мл*). Тиксотропия при таких конц-иях не возрастает при добавлении электролитов, а в случае цитрата и фосфата Na даже убывает. Резюме авторов

50962. Получение стандартного субмикроскопического аэрозоля с твердыми частицами для испытания фильтров. Г л о б е р м а н, Б р е с л и н (The generation of a solid submicron test aerosol. **G l a u b e r m a n H., B r e s l i n A. J.**), Amer. Industr. Hyg. Assoc. Quart., 1956, **17**, № 4, 401—404 (англ.)

Описан генератор дыма U_3O_8 с регулируемыми конц-ией и средним размером частиц. Дым образуется при горении урановой стружки в струе смеси Ar и O_2. Для равномерности горения стружка вносится в струю на жолобе из стальной сетки, укрепленном на периферии медленно вращающегося столика. Измерение частиц дыма производилось при помощи термопреципитатора и электронного микроскопа. Медианный размер частиц варьирует в зависимости от соотношения Ar и O_2 и скорости струи в пределах 0,5—0,2 μ. В. Дунский

50963. Осаждение аэрозольных частиц на обтекаемом цилиндре под действием электростатического притяжения. Н а т а н с о н Г. Л., Докл. АН СССР, 1957, 112, № 4, 696—699

Выведены ф-лы для коэф. захвата аэрозольных частиц на потенциально обтекаемом перпендикулярно оси круглом цилиндре для случаев заряженного и незаряженного цилиндра, заряженных и незаряженных частиц и под влиянием ван-дер-ваальсовых сил. Диффузия, инерция и тяжесть частиц не учитываются. Н. Фукс

50964. О коагуляции атмосферных ядер конденсации на пылинках. М и х е л ь с о н М. Л., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 125—126

В воздух, содержащий $n = 7{,}5 \cdot 10^5/см^3$ ядер конденсации и находившийся в пылевой камере, вводилась пыль с средним радиусом ~ 1 μ до конц-ии $6 \cdot 10^4//см^3$. Пропуская воздух из камеры через проточный конденсатор (РЖХим, 1956, 38367) и измеряя конц-ию образовавшихся капелек, автор показал, что lg *n* линейно убывает с временем в согласии с ур-нием Смолуховского, если принять для радиуса ядер величину $3 \cdot 10^{-6}$ *см*. Н. Фукс

50965. Возникновение многократных изображений аэрозольных частиц, находящихся на поверхности погруженных пузырьков, и связь этого явления с наличием поверхностной пленки. Г а р д и н е р (Notes on multiple image formation by aerosol particles at submerged bubble surfaces, and its relevance to a surface film. **G a r d i n e r M. W.**), J. Roy. Microscop. Soc., 1955 (1956), **75**, № 4, 223—234 (англ.)

На рефракционных кольцах, образуемых воздушными пузырьками, погруженными в различные жидкости, наблюдаются радиальные полосы, обусловленные наличием частиц аэрозоля на поверхности пузырьков и свидетельствующие о том, что на ней имеется тонкий слой, в котором коэф. преломления отличается

от такового в окружающей жидкости. Таким образом, возникают 2 поверхности раздела и создаются многократные изображения частиц аэрозоля, образующие радиальные полосы. В. Дунский

50966. **Отношение положительной и отрицательной ионных проводимостей в газовой среде нейтрального в целом аэрозоля. Ганн** (The ratio of the positive and negative light ion conductivities within a neutral aerosol space. Gunn Ross), J. Colloid. Sci., 1956, **11**, № 6, 691—696 (англ.)

Исходя из диффузионной теории зарядки аэрозольных частиц (РЖХим, 1956, 3612, 74610; 1957, 30261), автор выводит ур-ние, связывающее отношение положительной и отрицательной проводимостей среды за счет газовых ионов с конц-ией и размером частиц нейтр. в целом аэрозоля, числом ионных пар, образующихся в 1 сек. в единице объема, коэф. рекомбинации и подвижностью ионов. Н. Фукс

50967. **Баллоэлектрические явления при распылении водных растворов органических соединений. Натансон Г. Л.**, Ж. физ. химии, 1956, **30**, № 12, 2662—2690

Исследованы знак и величина электрич. заряда аэрозольных систем, получаемых при обработке и пульверизации водн. и глицерино-водн. р-ров поверхностно-активных (ПА) сильных и слабых органич. электролитов. и неэлектролитов, в зависимости от конц-ии р-ров, конц-ии добавочного неорганич. электролита и режима распыления. Измерен заряд отдельных капель при распылении глицерино-водн. р-ров органич. соединений в интервале радиусов капель 0,5—2,1 μ. Рассмотрена связь между характером электризации при распылении и природой двойного электрич. слоя на поверхности распыляемых р-ров. Полученные результаты интерпретированы с точки зрения наложения двух механизмов электризации. 1-й механизм, проявляющийся в основном для р-ров, содержащих ПА ионы в условиях не слишком высокой ионной силы, состоит в разделении зарядов ионного двойного слоя на поверхности р-ра и приводит к совпадению знака заряда наиболее мелких распыленных капель со знаком заряда присутствующих ПА ионов. 2-й механизм, проявляющийся при высоких ионных конц-иях, состоит в перераспределении носителей заряда под действием неоднородного двойного слоя, возникающего на поверхности распыляемой жидкости вследствие того, что на ее свежеобразованных участках не успевает установиться равновесный адсорбционный скачок потенциала. Этот механизм приводит к противоположности знака заряда наиболее мелких распыленных капель и наружной обкладки адсорбционного двойного слоя. Г. Натансон

50968. **О влиянии ионизации воздуха на дисперсную фазу аэроколлоидов. Беляева И. И., Микиров А. Е., Смирнов Н. С.**, Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 24—26 (рез. англ.)

В продолжение работы (РЖХим, 1957, 26427) показано фотометрич. методом, что при облучении α-частицами воздуха с влажностью ⩽100% образуется рассеивающий свет туман, причем его рассеивающая способность возрастает с увеличением интенсивности и продолжительности облучения. Время жизни тумана — несколько часов. Н. Фукс

См. также раздел *Химия высокомолекулярных соединений* **и рефераты:** Промоторы капельной конденсации 51164, 51165. Исслед. аэрозолей 51703. Разжижаемость бентонитовых и каолиновых суспензий 51918

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редактор *А. Б. Нейдинг*

50969. **К химии наиболее редких элементов. I. Выделение скандия из остатков после обработки вольфрамовых руд. Петру, Гаек, Прохазка, Вит** (Příspěvky k chemii vzácnějších prvků. I. Isolace skandia ze zbytků po zpracování wolframových rud. Petrů František, Hájek Bohumil, Procházka Vladimír, Vít Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1696—1701 (чешск.)

Разработан метод очистки Sc_2O_3 из остатков после обработки чешских вольфрамовых руд, состоящий в сочетании роданидного (Fischer W., Bock R., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1942, **249**, 146) и оксалатного (Štérba-Böhm J. S., Bull. Soc., chim. France, 1920, **4**, 27, 185) методов. Полученный препарат содержал 10^{-3}% Si, Ca, Mn. Большее кол-во чистого Sc_2O_3 можно получить из безводн. $ScCl_3$, который получают хлорированием гомог. смеси активированного угля и неочищ. Sc_2O_3 в кварцевой трубке при 900—1000°. Возгонку неочищ. $ScCl_3$ проводят при т-ре ~ 780° в токе N_2. Полученный этим способом $ScCl_3$ содержит 0,009% Fe, и из него можно получить Sc_2O_3 такой же степени чистоты, как и предыдущим способом. Vlastimil Růžička

50970. **Получение металлических циркония и гафния восстановлением их фторидов в бомбе. Карлсон, Шмидт, Уилхелм** (Preparation of zirconium and hafnium metals by bomb reduction of their fluorides. Carlson O. N., Schmidt F. A., Wilhelm H. A.), J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, № 1, 51—56 (англ.)

Описана полузаводская установка и метод получения чистых Zr и Hf кальциотермич. восстановлением их фторидов. $ZrCl_4$, свободный от примеси Hf, растворяли в дистил. воде, выпаривали до конц-ии ~ 6 н. по HCl; выпавшие по охлаждении р-ра кристаллы $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (I) очищали от Fe промыванием ацетоном. При прибавлении 48—70%-ной HF к I сначала образовывался гомог. р-р, из которого при дальнейшем прибавлении HF выпадал $ZrF_4 \cdot H_2O$ (II) (выход II максимален при стехиометрич. отношении I : HF). Отфильтрованный осадок II сушили при 70° и дегидратировали до ZrF_4 в токе HF-газа сначала при 250°, затем при 400°. ZrF_4 восстанавливали в стальной, изолированной изнутри слоем CaF_2 бомбе действием Ca в присутствии Zn и J_2. Из полученного сплава Zr и Zn примесь Zn удаляли испарением в вакууме, сначала при 1250°, затем при 1500—1600°. Плавлением полученной губки Zr в вакууме или атмосфере Ar получался массивный 99,8%-ный Zr с твердостью по Роквеллу (R_A) ~ 40—45, поддававшийся холодной прокатке. Для получения Hf использовался HfF_4, получавшийся методом, аналогичным получению ZrF_4. Полученный (после испарения Zn в вакууме при 1800° и сплавления губки) Hf имел R_A 69, т. пл. 2235°, *d* 13,19 и поддавался горячей прокатке, но был крайне хрупок при низкой т-ре. Очисткой губки йодидным методом и сплавлением получен Hf с R_A 60, т. пл. 2150°, *d* 13,29 и параметрами решетки *a* 3,197 и *c* 5,057 Å. И. Рысс

50971. **Очистка плутония с помощью катионообменника. Диздар, Бур** (Purification of plutonium by

a cation exchanger. Dizdar Z. I., Boer D. H. W. den), J. Inorg. and Nuclear Chem., 1956, **3**, № 5, 323—325 (англ.)

После растворения урана из реактора в 6 *M* HNO_3, экстракции смесью три-*н*-бутилфосфата (30 об.%) и керосина (70 об.%), промывки органич. слоя 3 *M* HNO_3 + 0,1 *M* $NaNO_2$ и извлечения гидразином, получают р-р, содержащий 1 *M* HNO_3, $3{,}2 \cdot 10^{-2}$ *M* U, 0,23 *M* N_2H_4, $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ *M* Pu с β-активностью ~ 3000 отсчетов/*минмл*. Разбавляют р-р водой до pH 0,27 и пропускают через колонну с ионообменником дауэкс-50 в H-форме. Колонну промывают 0,1 *M* HNO_3 и элюируют 1,5 *M* HNO_3. Вначале элюируются N_2H_4 и U, затем Pu, загрязненный некоторым кол-вом продуктов деления. Бо́льшая часть продуктов деления извлекается 5 *M* HNO_3, но в колонне остается еще некоторая β-активность. И. Слоним

50972. Удаление фосфора из перекиси водорода с помощью каолинита. Чжан, Джэксон (Removal of phosphorus from hydrogen peroxide by kaolinite. Chang S. C., Jackson M. L.), Science, 1956, **124**, № 3233, 1209 (англ.)

Препараты перекиси водорода (**I**), даже марки х. ч., часто содержат значительную примесь P, так как для их стабилизации применяют фосфорную к-ту. Для удаления P из препаратов **I** встряхивают р-р в течение 1 мин. с «колл. каолином» (гл. обр. каолинитом; 10 *г* на 100 *мл* р-ра). После 3—4-кратной обработки каолинитом и центрифугирования содержание P не превышает 0,1—0,2 ч. на 1 млн. Потери **I** невелики, конц-ия H_2O_2 в препарате уменьшается незначительно. И. Слоним

50973. К изучению закиси железа. Марьон (Contribution à l'étude du protoxyde de fer. Marion F.), Docum. métallurg., 1955, № 24, 87—136 (франц.)
См. РЖМет, 1957, 5572.

50974. К вопросу о получении перекисных соединений цинка. Макаров С. З., Ладейнова Л. В., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 12, 2708—2711

Рассмотрены описанные в литературе методы получения перекисных соединений Zn. На основании данных исследования системы $Zn(OH)_2$—H_2O_2—H_2O разработан метод получения $ZnO_2 \cdot 0{,}5\ H_2O$. К суспензии свежеполученной $Zn(OH)_2$, не содержащей CO_3^{2-}, прибавляют тонкой струей 28%-ную H_2O_2, перемешивают 2 часа, отфильтровывают массу, промывают дистилл. водой и сушат в вакууме при 80—90°. Продукт содержит ~ 76% ZnO_2. Дальнейший процесс дегидратации приводит к разложению. Метод проверен в заводских условиях. И. Слоним

50975. О соединениях фосфора с азотом. Сообщение III. Амид-имид ортофосфорной кислоты. Сообщение IV. Реакция между аммиаком и тетрахлоридом дифосфорной кислоты. Гёринг, Ниденцу. Сообщение V. Внутримолекулярная перегруппировка моноамидофосфорной кислоты. Гёринг, Замбет (Über Phosphor-Stickstoffverbindungen. III. Mitteilung. Orthophosphorsäureamid-imid. IV. Mitteilung. Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Ammoniak und Diphosphorsäure-tetrachlorid. Goehring Margot, Niedenzu Kurt. V. Mitteilung. Zur Kenntnis einer intramolekularen Umlagerung der Monoamido-phosphorsäure. Goehring Margot, Sambeth Jörg), Chem. Ber., 1956, **89**, № 7, 1774—1775; 1957, **90**, № 1, 151—153; № 2, 232—234 (нем.)

III. При р-ции $OP(NH_2)_3$ с $POCl_3$ образуется промежуточный продукт, имеющий вероятное строение: $P(=O)(NH_2)NHP(=O)NHP(=O)ClNHP(=O)(NH_2)NH$, (концы цепи соединены чертой), в котором в результате р-ции с NH_3 атом Cl замещается на NH_2, после чего это соединение превращается в рентгеноаморфный нерастворимый в воде и в ряде других р-рителей полимерный $[H_2N-P(O)=NH]_n$, которому авторы приписывают структуру:

```
                                |
      NH2+ . . . . . . O⁻ — PNH—
       ‖                   ‖
  — NHP — O⁻ . . . . . . . H2N+
       |
```

В. Гиляров

IV. При р-ции $Cl_2P(=O)-O-P(=O)Cl_2$ (**I**) с избытком NH_3 в абс. эфире образуется тетрамид дифосфорной к-ты по ур-нию $\mathbf{I} + 8NH_3 \rightarrow (H_2N)_2P(=O)-O-P(=O)(NH_2)$ (**II**) $+ 4NH_4Cl$. Если эфир содержит следы ($<0{,}01\%$) воды, образуются фосфороксітриамид диамидофосфорная к-та: $\mathbf{I} + 9NH_3 \xrightarrow{H_2O} O=P(NH_2)_3\ (\mathbf{III}) + (H_2N)_2P(=O)OH + 4NH_4Cl$. При содержании воды в эфире $>0{,}01\%$ образуется NH_4-соль диамидофосфорной к-ты в виде бесцветных гигроскопич. растворимых в воде кристаллов: $\mathbf{I} + 10\,NH_3 + H_2O \rightarrow 2\,(H_2N)_2P(=O)ONH_4\ (\mathbf{IV}) + 4NH_4Cl$. По-видимому, сначала идет гидролиз связи $P-O-P$, а затем уже аммонолиз. При хроматографии на бумаге для диамидофосфата NH_4 найден $R_f = 0{,}59$. При быстром приливании **I** к избытку жидкого NH_3 образуется полимерный $[-P(=O)(NH_2)-O-P(=O)(NH_2)-NH-]_x$, рассматриваемый авторами как амид полиметафосфорной к-ты, в котором ¼ атомов O замещена на NH. При многократной обработке полимера жидким NH_3 получен $P_2O_3N_4H_8$. Полимер и его соль рентгенаморфны, нерастворимы в воде, медленно гидролизуются с образованием смеси ортофосфата и моноамидофосфата. Приведены порошкограммы **II**, **III** и **IV**.

V. При нагревании моноамидофосфорной к-ты $HOP(=O)(OH)NH_2$ (**V**) в течение 3 час. при 100—110° она количественно превращается в NH_4-соль полиметафосфорной к-ты $P^+(=O)(ONH_4)-O-[-P(=O)(ONH_4)-O-]-P(=O)(ONH_4)-O^-$ (**IV**), растворимую в воде. При 70—90° превращение идет медленнее. Авторы предлагают следующий механизм этой перегруппировки: $\mathbf{V} \rightleftarrows HOP(=O)(O^-)N^+H_3 \rightarrow HOP^+(=O)(O^-) + NH_3 \rightarrow O=P^+(O^-)O^-\ (NH_4)^+ \rightarrow \mathbf{VI}$. Приведены хроматограммы и порошкограммы **V** и **VI**. Часть II см. РЖХим, 1957, 8108. И. Слоним

50976. О строении и сольволизе третичных фосфиндигалогенидов R_3PX_2. Ислейб, Зейдель (Zur Konstitution und Solvolyse von tertiären Phosphindihalogeniden —R_3PX_2—. Issleib K., Seidel W.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, **288**, № 3-4, 201—215 (нем.)

При пропускании тока сухого Cl_2 через охлаждаемый р-р третичных фосфинов в бензоле или 1,2-дихлорэтане происходит быстрое образование $(R)_3PCl_2$, где R — *н*-C_3H_7 (R_1), *н*-C_4H_9 (R_2) или циклогексил (R_3). Р-ры Br или J в C_6H_6 мгновенно реагируют с р-рами третичных фосфинов в C_6H_6 или смеси C_6H_6 и эфира; так синтезированы $(R)_3PBr_2$, где R — R_1, R_2, R_3, C_2H_5 (R_4) или изоамил (R_5), и $(R_3)PJ_2$, где R — R_1 — R_5 или C_6H_5 (R_6). Соединения труднорастворимы в C_6H_6, эфире и диоксане, хорошо растворимы в CH_3CN и $C_6H_5NO_2$, разлагаются водой и спиртом. Все соединения, за исключением $(R_6)_3PJ_2$ и $(R_3)_3PJ_2$, чрезвычайно чувствительны к влаге; т-ры разложения соединений лежат между 170 и 260°. При р-ции $(R)_3P$ с 0,5 моля галогена или при р-ции эквимолярных кол-в $(P)_3PX_2$, где X — галоген, и $(R)_3P$ образуются соединения с P : X = 1 : 1. Соединения $(R)_3PX_2$ функционируют как доноры галогенов: смешением их р-ров в 1,2-дихлорэтане, $C_6H_5NO_2$ или C_6H_6 с р-рами теоретич. кол-в $SbCl_5$, $SbBr_3$, HgJ_2 или $HgBr_2$ и осаждением абс. эфиром

синтезированы следующие комплексы (в скобках т-ры разложения): $[(R_3)_3PCl][SbCl_6]$ (252), $[(R_r)_3PCl][SbCl_6]$ (164), $[(R_2)_3PBr][SbBr_4]$ (208), $[(R_3)_3PBr][HgBr_3]$ (245), $[(R_3)_3PJ][HgJ_3]$ (205) и $[(R_3)_3PJ][Hg_2J_7]$ (149—150°). Комплексы растворимы в $C_6H_5NO_2$, CH_3CN и часть их в ацетоне; они разлагаются водой и спиртом; электропроводность их в $C_6H_5NO_2$ доказывает, что они являются бинарными электролитами. Р-ры $(R)_3PJ_2$ (но не $(R)_3PBr_2$ или $(R)_3PCl_2$) в $C_6H_5NO_2$ также испытывают диссоциацию $(R)_3PJ_2 \rightleftarrows [(R)_3PJ]^+ + J^-$. Выделить промежуточные продукты гидролиза $(R)_3PX_2 + H_2O \rightarrow \rightarrow (R)_3PX(OH) + HX$ не удалось. При смешении р-ров соли Рейнеке и $(R)_3PX_2$ в 80%-ном спирте и введении H_2O выпадают продукты присоединения окислов фосфинов и к-ты Рейнеке ($H[Cr(SCN)_4(NH_3)_2]$ или HY); они образуются и из $(R_3)PO$ и HY; выделены следующие соединения этого типа (в скобках т-ры разложения): $(R_4)_3PO \cdot HY$ (138—144), $[(R_4)_3PO]_2 \cdot HY$ (130), $(R_1)_3PO \cdot HY$ (133), $(R_2)_3PO \cdot HY$ (124—126), $(R_6)_3PO \cdot HY$ (110), $(R_3)_3PO \cdot HY$ (171) и $[(R_3)_3PO]_2 \cdot HY$ (152°). Эти комплексы окрашены в разные оттенки красного цвета, нерастворимы в воде, растворимы в спирте, разлагаются ацетоном. Перекристаллизацией $[(R_3)_3PO]_2 \cdot HY$ из смеси изопропанола и воды (1 : 1) получены розовые иглы, т. разл. 127°, с отношением $(R_3)_3PO : HY = 4 : 1$, содержащие 5—7 молей кристаллизационной воды. Выделены также $[(R_3)_3PO]_2 \cdot HJ_3$ (190—191°) и $[(R_3)_3PO]_2 \cdot H[HgJ_3]$, т. пл. 128°. И. Рысс

50977. Химия серы. XXX. О получении сульфанов H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4 и H_2S_5. Ф е х е р, Л а у е, В и н к х а у с. XXXI. О получении сульфанов H_2S_5, H_2S_6, H_2S_7 и H_2S_8. Ф е х е р, В и н к х а у с (Beitrage zur Chemie des Schwefels. XXX. Über die Darstellung der Sulfane H_2S_2, H_2S_3, H_2S_4 und H_2S_5. F e h é r F., L a u e W., W i n k h a u s G. XXXI. Über die Darstellung der Sulfane H_2S_5, H_2S_6, H_2S_7 und H_2S_8. F e h é r F., W i n k h a u s G.), Z. anorgan. and allgem. Chem., 1956, **288**, № 3-4, 113—122, 123—130 (нем.)

XXX. Усовершенствованы способы выделения сульфанов H_2S_n ($n = 2, 3, 4, 5$) из «сырого масла» (I) (часть XXIX, РЖХим, 1957, 47661). H_2S_2 и H_2S_3 получают крекингом I в колонне с насадкой из стеклянных колец Рашига при давл. 10—15 *мм* рт. ст. и 130° с последующей вакуум-разгонкой; H_2S_2 перегоняют при —15° и 15 *мм* рт. ст., H_2S_3 — при 42° и 1,5 *мм* рт. ст. H_2S_4 и H_2S_5 выделяют из I перегонкой в тонком слое: H_2S_4 при т-ре испарителя 75° и 10^{-3} *мм* рт. ст., H_2S_5 при 95° и том же вакууме. Выделенные из I сульфаны представляют собой чистые индивидуальные в-ва. Из-за уменьшения термич. устойчивости выход уменьшается с ростом длины цепи. Определены физ.-хим. константы индивидуальных сульфанов при 20°: d, n_D, кинематич. вязкость ν (*сст*), динамич. вязкость η (*спуаз*), и приведены частоты спектров комб. расс. Для H_2S_2 $d = 1{,}334$, $\nu = 0{,}462$, $\eta = 0{,}616$, $n_D = 1{,}631$. Для H_2S_3 $d = 1{,}491$, $\nu = 0{,}886$, $\eta = 1{,}321$, $n_D = 1{,}729$. Для H_2S_4 $d = 1{,}582$, $\nu = 1{,}66$, $\eta = 2{,}63$, $n_D = 1{,}791$. Для H_2S_5 $d = 1{,}664$, $\nu = 3{,}36$, $\eta = 5{,}52$, $n_D = 1{,}836$.

XXXI. Разработан метод получения сульфанов H_2S_n ($n = 5, 6, 7, 8$), основанный на р-ции дисульфана с хлорсульфанами. При избытке H_2S_2 получается почти чистый сульфан с практически колич. выходом по р-ции $2HSSH + ClS_mCl = H_2S_{4+m} + 2HCl$. К охлажденному до ~ —60° H_2S_2 прибавляют соответствующий хлорсульфан (SCl_2, S_2Cl_2, S_3Cl_2 или S_4Cl_2), через некоторое время повышают т-ру до 0°, а затем до комнатной; отгоняют основную массу H_2S_2 при 15 *мм* рт. ст. и последние остатки — при 10^{-3}—10^{-4} *мм* рт. ст. и 30—40°. Сульфаны H_2S_5 — H_2S_8 — желтовато-зеленые жидкости со слабым камфарным запахом, при 0° без доступа воздуха устойчивы несколько суток. Для H_2S_6 $d = 1{,}688$, $\nu = 6{,}5$, $\eta = 11{,}0$. Для H_2S_7 $d = 1{,}742$, $\nu = 13{,}3$, $\eta = 22{,}8$. Для H_2S_8 $d = 1{,}747$, $\nu = 26{,}7$, $\eta = 46{,}8$. Приведены частоты спектров комб. расс. H_2S_6, H_2S_7 и H_2S_8. Метод синтеза сульфанов подтверждает их цепное строение. И. Слоним

50978. Неорганические оксониевые соединения. Ш и ш к и н Н. В., К р о г и у с Е. А. Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 6, 1252—1256

На ряде примеров показана применимость метода изоморфных замещений (РЖХим, 1956, 57773, 57774) для изучения структуры оксониевых соединений. С помощью этого метода удалось установить генетич. связь между некоторыми соединениями, исправить эмпирич. ф-лы отдельных в-в и установить характерные особенности аммониево-оксониевого обмена. Г. Бабкин

50979. Комплексы меди с аминами. I. Моноамины. К и р с о н (Les complexes amminés du cuivre. I. Les monoamines. K i r s o n B.), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1793—1797 (франц.)

Изучалось каталитич. разложение H_2O_2 р-рами комплексов Cu (2+) с моноаминами (A): этиламином (**I**), диэтиламином (**II**), триэтиламином (**III**), бутиламином (**IV**), бензиламином (**V**), пиперидином (**VI**) (РЖХим, 1955, 39746) и пиридином (Ру). Газометрич. методом (измерялся объем выделившегося O_2) находили время разложения $^1/_2$ или $^1/_3$ H_2O_2. Установлено, что нет различия в каталитич. действии на H_2O_2 комплексов с **I** — **VI**; для всех оно начинается при отношении A: Cu = 1 : 1. Комплексы с Ру начинают оказывать каталитич. действие только при отношении Ру : Cu = 3,1. Потенциометрич., титрованием р-ров $CuSO_4$ в присутствии избытка $(NH_4)_2SO_4$ р-рами **I**, **IV**, **V** и **VI** установлен состав высших комплексов $[CuA_4]^{2+}$. Спектрофотометрич. методом подтверждено для многих A образование комплексов $[CuA_4]^{2+}$; их состав не меняется при увеличении конц-ии A вплоть до отношения A : Cu = 6 : 1. В случае Ру потенциометрич. и спектрофотометрич. методы не дали четких результатов, так как образуется смесь комплексов (РЖХим, 1954, 35659). При каталитич. действии комплексов $[CuA_4]^{2+}$ (со многими из A) наблюдалось промежуточное образование $[CuA_4]^+$, вновь окислявшихся в $[CuA_4]^{2+}$. Л. Волштейн

50980. Спектрофотометрическое исследование реакции взаимодействия ионов цинка с пурпурной кислотой. Т о л м а ч е в В. Н., В е с т ф р и д Ц. Ю., Ж. неорган. химии, 1957, **2**, № 1, 60—64

Пурпурная к-та (H_5R) на 1-й ступени диссоциирует как сильная; 2-я и 3-я константы диссоциации H_5R равны соответственно $2{,}0 \cdot 10^{-9}$ и $5{,}2 \cdot 10^{-11}$. Спектрофотометрич. исследованием эквимолярных р-ров $ZnSO_4$ и пурпурата K с конц-ией компонентов $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ *M* при pH 9 установлено образование комплекса состава 1 : 2. Ранее описанный комплекс состава 1 : 1 (Schwarzenbach G., Gysling H., Helv. chim. acta, 1949, **32**, 1108,1314) в щел. р-рах не образуется. Комплекс состава 1 : 2 образуется также в р-рах с pH 7. Этот комплекс авторы считают пригодным для колориметрич. определения Zn, так как он обладает изолированной полосой поглощения при 455 *мμ* с высоким мол. коэф. погашения. На основании результатов измерения оптич. плотности р-ров, содержащих ионы Zn^{2+} и пурпурат K, при различных значениях pH авторы выражают комплексообразование р-цией: $Zn^{2+} + 2H_3R^{2-} \rightleftarrows Zn(H_3R)_2^{2-}$. При pH > 10 вследствие гидролиза ионов Zn^{2+} и диссоциации H_3R^{2-} создаются неблагоприятные условия для существования комплекса состава 1 : 2. Константа нестойкости комплекса $Zn(H_3R)_2^{2-}$, определенная ранее

описанным методом (РЖХим, 1956, 15572), равна $(4{,}8 \pm 1{,}6) \cdot 10^{-10}$. П. Полянский

50981. **Исследование комплексов двухвалентной ртути с этилендиамином с применением ртутного электрода. Уоттерс, Мейсон** (Investigation of the complexes of mercury (II) with ethylenediamine using the mercury electrode. Watters James I., Mason John G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 2, 285—289 (англ.)

Комплексы Hg (2 +) с En обратимо восстанавливаются в щел. р-рах до свободной Hg на капельном Hg-электроде. Изучены анодно-катодные полярографич. волны комплексных ионов Hg (2 +) в р-ре, содержащем $Hg(ClO_4)_2$ и En. Установлена обратимость окислительно-восстановительного процесса в ряду pH 11—7. Авторы считают, что в р-ре содержатся следующие комплексные ионы (в скобках приведены константы образования, рассчитанные по методу Бьеррума при 25° и $\mu = 0{,}1$): $Hg(En)_2^{2+}$ ($10^{23,32}$), $Hg(En)^{2+}$ ($10^{14,3}$), $Hg(En)(OH)^{+}$ ($10^{23,8}$), $Hg(HEn)_2^{4+}$ ($10^{12,9}$), $Hg(En)(HEn)^{3+}$ ($10^{18,6}$), $Hg(En)$-$(HEn)_2^{4+}$ ($10^{22,2}$). А. Аблов

50982. **Комплексные соединения хлорного и бромного олова с гликоколем. Сумарокова Т., Ярмухамедова Э.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3295—3301

Смешением р-ров $SnCl_4$ и гликоколя (GlH) в уксусной к-те (AcH) при разных отношениях получены соединения $SnCl_4 \cdot 2GlH \cdot 2AcH$ (I) (бесцветный гигроскопичный порошок, т. пл. 74,6°) и $SnCl_4 \cdot 4GlH$ (II) (стеклообразная масса, при нагревании — вязкая жидкость). II получен также действием GlH на расплавленный I. Смешением $SnCl_4$ и GlH, растворенных в CCl_3CO_2H, выделено соединение $SnCl_4 \cdot 2GlH$ (III) (очень гигроскопичные белые кристаллы). Аналогичным путем выделены $SnBr_4 \cdot 2GlH \cdot 2AcH$ (IV) и $SnBr_4 \cdot 4GlH$ (V). Криоскопич. измерения в AcH показали, что кажущиеся мол. веса I, II, IV и V равны $^1/_3$ формульного, что объясняется диссоциацией на 3 иона. Авторы считают, что соединения $SnX_4 \cdot 2GlH$ (X — Cl, Br) являются довольно сильными к-тами, присоединяющими во внешней сфере AcH или GlH с образованием соединений солеобразного характера: $[SnX_4(NH_2CH_2CO_2)_2]^{2-}(CH_3CH_2CO_2H_2)_2^{+}$ и $[SnX_4(NH_2CH_2CO_2)_2]^{2-}(NH_2CH_2CO_2H_2)_2^{+}$. Показано, что не существует соединений $SnX_4 \cdot 6GlH$. Отвергается возможность принадлежности соединений I, II, IV и V к продуктам внедрения. Л. Волштейн

50983. **Зависимость свойств соединений висмута от их циклического строения. Туркевич Н. М.** В сб.: Некоторые вопросы фармации, Киев, Госмедиздат УССР, 1956, 48—53

На основании собственных и литературных данных автор приходит к следующим выводам. Отличительной чертой циклич. соединений Bi клешневидного и конденсированного типа является нерастворимость в воде и прочность к гидролизу. Наиболее прочными являются 5-членные циклы. 7-Членные циклич. соединения легко разрушаются или превращаются в 5- и 6-членные циклы конденсированного типа. Упрочнение или ослабление 7-членного кольца происходит при введении различных групп, в зависимости от природы последних. И. Слоним

50984. **Растворимые в воде комплексы ниобия и тантала. Часть I. Комплексы с α-оксикислотами и 2-оксиэтиламинами. Фэрбратер, Тейлор** (Water-soluble complexes of niobium (columbium) and tantalum. Part I. Complexes with α-hydroxy-acids and (2-hydroxyethyl)-amines. Fairbrother Fred, Taylor John B.), J. Chem. Soc., 1956, Dec., 4946—4954 (англ.)

Ниобиевая (I) и танталовая (II) к-ты нерастворимы в воде. При кипячении с α-оксикислотами (ОК) I растворяется; введение р-ра NH_3 до pH 8—9 резко ускоряет растворение I вследствие образования комплексов с анионами ОК. Р-р I, освобожденный от NH_4^+ действием катионита в H-форме и выпаренный в вакууме при 60° до состояния сиропа, выделяет при введении смеси спирта и эфира осадки комплексов, в которых отношение I : ОК = 1. Синтезированы комплексы с гликолевой, молочной, яблочной, винной и лимонной к-тами: $C_2H_5O_6Nb$, $C_3H_7O_6Nb$, $C_4H_7O_8Nb$, $C_4H_7O_9Nb$ и $C_6H_9O_{10}Nb$. Авторы считают, что эти комплексы образуются в результате замещения атомов H карбоксильной и α оксигрупп на остаток $Nb(OH)_3$. Комплексы некристалличны, очень хорошо растворимы в воде, р-ры их устойчивы только в присутствии избытка ОК. Р-ры комплексов осаждаются таннином и холодными 3 н. р-рами H_2SO_4, HCl, HNO_3 (или NaOH) или кипящей CH_3COOH. I нерастворима в 2-основных к-тах (малоновой, янтарной, адипиновой или фталевой), в тиогликолевой или β оксимасляной к-тах, в спирт. р-ре ацетилацетона или в р-ре теноилтрифторацетона в C_6H_6. I растворима в 2-оксиэтиламинах; из р-ров выделены аналогичным описанному выше методом осадки $(HOC_2H_4NH_2)_2$-$[Nb(OH)_4]_2$, $[(HOC_2H_4)_2NH_2]_2[Nb(OH)_4]_4$ и $[(HOC_2H_4)_3N]_2$-$[Nb(OH)_4]_5$. II растворяется во всех описанных комплексообразователях значительно хуже, чем I. Однако попытки, разделения соосажденных I и II не привели к успеху, так как растворимость II резко возрастает в присутствии I, вероятно, вследствие образования многоядерных соединений. И. Рысс

50985. **О разложении комплексного *трис*-(этилендиамин)-хроми-иона в водном растворе как темновой, так и фотохимической реакцией. Шлефер, Клинг** (Über die Zersetzung des Tris-äthylendiamin-chrom (III)-komplexions in wäßriger Lösung als Dunkel- und Lichtreaktion. Schläfer H. L., Kling O.), Z. anorgan. und allgem. Chem., 1956, 287, № 4—6, 296—312 (нем.)

В видимой и близкой УФ-областях спектры поглощения водн. р-ров $[CrEn_3]Cl_3$ (I) и $[CrEn_3](ClO_4)_3$ (II) идентичны, влияние взаимодействия $[CrEn_3]^{3+}$ (III) и аниона не проявляется. Спектр поглощения водн. р-ра *цис*-$[CrEn_2(H_2O)_2]^{3+}$ (IV) очень сходен по типу со спектром II, но сдвинут в красную область на ~3000 *см*$^{-1}$. Спектрофотометрически установлено, что как в темновой, так и в фотохим. р-ции разложения р-ров I и II первичный процесс одинаков: III + $2H_2O \rightarrow$ IV + En; процесс ускоряется освещением. В водн. р-ре возможны дальнейшая кислотная диссоциация IV + $H_2O \rightleftarrows [CrEn_2(H_2O)(OH)]^{2+}$ (V) + H_3O^+ и V + $H_2O \rightleftarrows [CrEn_2(OH)_2]^{+} + H_3O^+$ и образование 2-ядерного комплекса за счет отщепления H_2O от V. Для р-ра I в присутствии HCl и KCl (pH ~ 1) эти процессы исключаются; некоторое смещение спектра в красную область объяснено внедрением Cl во внутреннюю сферу или образованием ассоциата $\{[CrEn_2(H_2O)_2]Cl\}^{2+}$. В р-ре II в присутствии $HClO_4 + NaClO_4$ (pH ~1) после образования IV идет медленная дальнейшая акватизация до $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. И. Рысс

50986. **Исследование физико-химических свойств оксалатов четырехвалентного урана и тория. Гринберг А. А., Петржак Г. И.,** Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, 7, 50—73

Измерены мол. электропроводность (λ в *ом*$^{-1}$ *см*^{2}), pH и растворимость (*s* в *г* на 1000 *г* р-ра) $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (I), $Th(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (II) и $K_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ (III) и изучено взаимодействие I и II с газообразным пиридином (IV). Величина *s* I в воде при 25° равна $5{,}0 \cdot 10^{-2}$, pH насыщ. р-ра 4,3 и λ = 495. I представляет собой к-ту; весь I нацело диссоциирован как соль и

70% катиона диссоциировано по кислотному типу. В 0,1 н. H_2SO_4, HNO_3, HCl, $HClO_4$ и CH_3COOH *s* I при 25° значительно меньше, чем в 1,0 н. к-тах. Уменьшение *s* обусловлено подавлением кислотной диссоциации; в более конц. р-рах к-т *s* выше, чем в воде, из-за процесса размыкания цикла в комплексе. **I** поглощает пары **IV**, через 30 суток достигается равновесие, при котором на 1 моль **I** связывается 1 моль **IV**. Величина *s* **II** в воде при 25° равна $2,3 \cdot 10^{-2}$, pH насыщ. р-ра 5,8—5,9 и $\lambda = 236$. **II** практически не обладает кислотными свойствами и диссоциирует только как соль по схеме $Th(C_2O_4)_2 \rightleftarrows [Th(C_2O_4)]^{2+} + C_2O_4^{2-}$; с парами **IV II** не взаимодействует. Отсутствие кислотных свойств у **II** частично объясняется тем, что ионный радиус Th^{4+} больше, чем у U^{4+}. **III** при растворении в воде в начальный момент не обладает кислотными свойствами — pH р-ра равен pH воды. Затем pH снижается и стремится к постоянному для каждого разведения значению, уд. электропроводность р-ра растет со временем. Очевидно, **III** первоначально диссоциирует по схеме $K_4[U(C_2O_4)_4]$ $4K^+ + [U(C_2O_4)]^{4-}$, а затем происходит размыкание одного из оксалатных циклов и молекула H_2O в поле иона U^{4+} проявляет кислотные свойства. И. Слоним

50987. Изучение щавелевокислых соединений четырехвалентного урана. Гринберг А. А., Петржак Г. И., Тр. Радиев. ин-та АН СССР, 1956, 7, 17—49

Разработаны методы синтеза $U(C_2O_4)_2 \cdot 6H_2O$ (**I**) и солей комплексной к-ты $H_4[U(C_2O_4)_4]$ (**II**) и изучены физ.-хим. свойства этих соединений. Чистые препараты **I** получены: 1) электролитич. восстановлением р-ра оксалата уранила и щавелевой к-ты при плотности тока 8,32 *а/см²* в виде зеленого кристаллич. осадка в Pt-чашке, служащей катодом; 2) осаждением щавелевой к-той горячего р-ра U в разб. HCl. Ориентировочное значение растворимости **I** в воде при 18° $3,75—4,42 \cdot 10^{-2}$ *г/л*. Р-цией двойного обмена $K_4[U(C_2O_4)_4]$ с $Pb(NO_3)_2$ вновь синтезирована Pb-соль **II** — кристаллич. серо-зеленый с фиолетовым оттенком $Pb_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 8H_2O$. Аналогично, с $CdSO_4$, вновь синтезирована мелкокристаллич. фиолетовая, устойчивая на воздухе нерастворимая в воде соль $Cd_2[U(C_2O_4)_4] \cdot 7H_2O$. При р-ции $K_4[U(C_2O_4)_4]$ с малыми конц-иями $CaCl_2$ получена фиолетовая мелкокристаллич. Ca-соль **II**, содержащая 6 или 7 молекул H_2O; при больших конц-иях $CaCl_2$ комплексный ион разлагается с образованием оксалатов U и Ca. Ca- и Cd-соли **II** при нагревании обратимо отщепляют кристаллизационную воду и меняют фиолетовую окраску на зеленую. Мол. электропроводность р-ров $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ указывает на диссоциацию соли на $4K^+$ и $[U(C_2O_4)_4]^{4-}$. Кривая потенциометрич. титрования р-ра **I** в разб. H_2SO_4 р-ром $KMnO_4$ имеет 2 скачка потенциала: 1-й соответствует окислению $U(4+) \rightarrow U(6+)$, а 2-й — одновременному окислению обеих оксалатных групп. Измерена магнитная восприимчивость **I** и K-, Ba- и Cd-солей **II** в твердом состоянии. Все эти соединения парамагнитны, эффективные магнитные моменты порядка 2,8—2,9, что соответствует наличию двух неспаренных электронов. Спектр поглощения водн. р-ров $K_4[U(C_2O_4)_4] \cdot 5H_2O$ имеет в видимой части 3 максимума при 490,0; 560,0 и 695,5 *мμ* и аналогичен спектрам ионных соединений $U(4+)$. Сопоставляя результаты изучения магнитной восприимчивости и спектров, авторы делают вывод о преобладании в изученных соединениях ионного типа связи. И. Слоним

50988. Физико-химические свойства водных растворов комплексных оксалатов уранила. Гринберг А. А., Птицын Б. В., Текстер Е. Н., Тр. Радиев. ин-та. АН СССР, 1956, 7, 74—86

Методом повторных промывок (основанном на том, что достаточно устойчивые соединения постоянного состава должны сохранять неизменный состав при повторной промывке) показана индивидуальность синтезированных по известным методикам соединений $UO_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$ (**I**), $K_2[UO_2(C_2O_4)_2 \cdot 3H_2O$ (**II**), $(NH_4)_2[UO_2(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$ (**III**), $K_6[(UO_2)_2(C_2O_4)_5] \cdot 10H_2O$ (**IV**) и измерена электропроводность и pH их водн. р-ров. Показано, что **I** диссоциирует как соль: $UO_2C_2O_4 \rightleftarrows UO_2^{2+} + C_2O_4^{2-}$, и как к-та: $[UO_2C_2O_4(H_2O)] \rightleftarrows H^+ + [UO_2C_2O_4(OH)]^-$, с константой кислотности K (кисл.) $\approx 5 \cdot 10^{-7}$. При потенциометрич. титровании р-ров **I** р-ром NaOH со стеклянным электродом обнаружены 2 скачка потенциала. Первый скачок при мол. отношении NaOH:**I** $\approx 0,9$ соответствует р-ции $[UO_2C_2O_4(H_2O)] + Na^+ + OH^- \rightleftarrows H_2O + Na^+ + [UO_2C_2O_4(OH)]^-$; второй скачок при NaOH : **I** = 2,03—2,3 связан с образованием осадка $UO_2(OH)_2$. Р-ры **II** и **III** имеют мол. электропроводность ~ 250 *ом⁻¹ см²*, что подтверждает диссоциацию по ур-нию $M_2[UO_2(C_2O_4)_2 \rightleftarrows 2M^+ + [UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$; средняя подвижность иона $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ при 25° равна 56 *ом⁻¹ см²*. **IV** в водн. р-ре распадается по схеме **IV** $\rightleftarrows K_2C_2O_4 + 2K_2[UO_2(C_2O_4)_2]$. Кислотные свойства оксалатных соединений уранила уменьшаются в ряду **I** — **II** — **IV** из-за увеличения числа оксалатных групп, обладающих основными свойствами. Константа нестойкости $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$, отвечающая диссоциации $[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-} \rightleftarrows C_2O_4^{=} + UO_2C_2O_4$, равна $3,5 \cdot 10^{-5}$; константа нестойкости $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]^{6-}$ для диссоциации $[(UO_2)_2(C_2O_4)_5]^{6-} \rightleftarrows C_2O_4^{2-} + 2[UO_2(C_2O_4)_2]^{2-}$ составляет $\sim 5 \cdot 10^{-7}$. И. Слоним

50989. Некоторые гексафторорепаты. Пикок (Some hexafluororhenates (v). Peacock R. D.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 467—469 (англ.)

$MReF_6$, где M — Na (**I**), K (**II**), Rb (**III**), Cs (**IV**), получены быстро протекающей даже при —60° экзотермич. р-цией р-ров MJ и избытка ReF_6 (**V**) в жидком SO_2; ур-ние р-ций $2V + 2MJ \rightarrow J_2 + MReF_6$. Избыток **V** и J_2 удаляются в вакууме при 200°. Попытки получения $Ca(ReF_6)_2$ и $Ba(ReF_6)_2$ не привели к успеху вследствие недостаточной растворимости йодидов металлов в SO_2. Комплексы **II** — **IV** бесцветны, действуют на стекло при $\sim 300°$, чрезвычайно чувствительны к действию следов влаги, бурно гидролизуются в воде и в р-рах щелочей: $3II + 8H_2O \rightarrow 2ReO_2 + KReO_4 + 2KHF_2 + 14HF$; параллельно, в меньшей степени протекает р-ция $6II + 2ReO_2 + 4H_2O \rightarrow 2KReO_4 + 2K_2ReF_6 + 4H_2ReF_6$; в ReF_6^{2-} переходит $\sim 20\%$ рения. **II** кристаллизуется в куб. сингонии, a_0 8,18 A, **III** — в тетрагональной (искаженная решетка CsCl), *a* 10,26, *c* 10,01 A; в тригональной системе кристаллизуются **IV**, *a* 5,11A, α 96,7°, и **V** *a* 5,28A, α 95,9°. Комплексы **II** — **V** более сходны по структуре с аналогичными комплексами Sb, Nb и Ta, чем с комплексами Os и других платиновых металлов. Близость постоянных решеток $MReF_6$ и $MSbF_6$ указывает на то, что радиусы Re^{5+} и Sb^{5+} почти одинаковы. И. Рысс

50990. Комплексы металлов с ароматическими соединениями. VIII. Комплекс двухвалентного железа с мезитиленом. Фишер, Бётхер (Ein Mesitylenkomplex des zweiwertigen Eisens. Über Aromatenkomplexe von Metallen. VIII. Fischer E. Otto, Böttcher Rudolf), Chem. Ber., 1956, 89, № 10, 2397—2400 (нем.)

При взаимодействии в атмосфере N_2 безводн. $FeBr_2$ и сухого мезитилена в присутствии порошка безводн. $AlCl_3$ при 80—90° и последующем действии на реак-

ционную смесь метанола и воды образуется оранжевый р-р, содержащий катион $[Fe(C_6H_3(CH_3)_3)_2]^{2+}$ (I). Этот р-р устойчив при слабом подкислении; HNO_3 разрушает комплекс, при действии NaOH наблюдается образование $Fe(OH)_2$ и выделение ароматич. молекулы; при стоянии на воздухе р-р I медленно разлагается. I может быть осажден в виде пикрата, гексафторофосфата, тетрафтобората, перхлората, тетрафенилбората, рейнеката и йодида. На основании диамагнетизма тетрафенилбората I (при 90 и 290° K $\chi_M = 310 \cdot 10^{-6}$ и $-320 \cdot 10^{-6}$) сделан вывод, что I обладает структурой дибензолхрома и молибдена, причем из-за наличия стерич. препятствий метильные группы одного из ароматич. колец сдвинуты по отношению к метильным группам другого кольца на 60°. Попытки получения аналогичного катиона $Fe(C_6H_6)_2^{2+}$ оказались безуспешными. Авторы полагают, что образование комплексов рассматриваемого типа облегчается при наличии у ароматич. молекулы симметрии с осью C_3. По предварительным данным возможно получение катионов дитетралин- и ди-*м*-ксилолжелеза. Сообщение VII см. РЖХим, 1957, 30299. М. П.

50991. Исследование комплексов железа с органическими кислотами. Колта, Зукал (Szerves savak vassal képezett komplexeinek vizsgálata. Kolta Rezső, Zukál Endre), Élelm. ipar, 1955, 9, № 12, 365—370 (венг.)

Изучался процесс гидролиза ионов Fe в присутствии органич. к-т при различных значениях pH среды. Расчеты показывают, что логарифм конц-ии свободных ионов Fe^{2+} в р-ре линейно зависит от pH среды. Однако в присутствии органич. к-т (молочной, янтарной, яблочной, лимонной и виннокаменной) линейная зависимость не соблюдается. На основании этого сделан вывод, что Fe^{2+} образует растворимые комплексы с органич. к-тами, не подвергающиеся гидролизу. Из кривых гидролиза можно рассчитать состав комплекса и его константу диссоциации. Для р-ров Fe^{3+} в присутствии органич. к-т также линейная зависимость не соблюдается; однако в данном случае отклонение, по мнению авторов, связано не с комплексообразованием, а с пептизацией гидроокиси Fe органич. к-тами. И. Дилунг

50992. О поведении диацидо-*бис*-диметилглиоксимокобальтикислот в водном растворе. Аблов А. В., Сырцова Г. П., Ж. неорган. химии, 1956, 1, № 11, 2457—2464

Измерена электропроводность (Э) р-ров к-т $H[Co(DH)_2X_2]$, где $X - NO_2$ (I), NCS (II), J (III), Br (IV) и Cl (V). Из хода полученных кривых видно постепенное уменьшение Э р-ра I, что объясняется медленно идущей гидратацией. Э р-ра II не изменяется, гидратация не имеет места. Э р-ров IV и V значительно изменяется, что указывает на вымывание двух атомов галогена из внутренней координационной сферы. Для р-ров V уже начальное значение Э равно 417,4 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Такое поведение подобно поведению *транс*-хлоронитродиамминплатины, отмеченному И. И. Черняевым (Изв. Ин-та по изучению платины, 1929, вып. 7, 98). Изучение взаимодействия щелочи с I методом потенциометрич. измерения pH дало кривую, типичную для титрования сильной к-ты сильным основанием. На кривых титрования IV и V имеются 3 скачка потенциала. При добавлении < 1 *экв* щелочи замещается 1 кислотный остаток на молекулу воды с образованием аквосоединения $[Co(H_2O)(DH)_2X]$, при добавлении 1—2 *экв* щелочи в р-ре образуются $[Co(DH)_2OHX]^-$ и $(CoH_2O(DH)_2OH$, а при добавлении < 2 *экв* щелочи — $[CO(DH)_2(OH)_2]^-$. Для III полной кривой титрования не получено, так как при добавлении 1 *экв* щелочи образуется трудно растворимое йодоаквосоединение. Кривая изменения pH в зависимости от кол-ва прибавленной щелочи к II похожа на кривую титрования смеси сильной и слабой к-т. Проведено титрование щелочью р-ра $[CoH_2O(DH)_2NO_2]$. Константа ионизации равна $1{,}5 \cdot 10^{-8}$. Изучено изменение pH при добавлении щелочи в присутствии иона, одноименного кислотному адденду. Для III и IV имеет место незначительное уменьшение гидратации в интервале, когда прибавлено 1—2 *экв* щелочи. Избыток KCNS подавляет гидратацию II почти полностью. Авторы объясняют это большим *транс*-влиянием изороданогруппы. Для III присутствие KJ меньше подавляет гидратацию. Авторы считают, что в диоксиминах Co(3+) йод обладает значительной *транс*-активностью, большей, чем хлор и бром. Положение изороданогруппы в ряду *транс*-активности зависит от pH р-ра. А. Аблов

50993. Комплексы иона Co^{3+} с цистеином. I. Одноядерная структура *бис*-цистеината трехвалентного кобальта. II. Спектрофотометрическое исследование природы координации в комплексах цистеина с ионом Co^{3+}. Невилл, Горин. III. Роль газообразного кислорода в образовании комплексов иона Co^{3+} с цистеином из иона Co^{2+} и цистеина. Невилл (Cysteine complexes with the cobalt (III) ion. I. The mononucleate structure of cobalt (III) biscysteinate. II. Spectrophotometric study of the nature of coördination in the complexes of cysteine with the cobalt (III) ion. Neville Roy G., Gorin George. III. The role of gaseous oxygen in the formation of cysteine complexes of cobalt III from cobalt II ion and cysteine. Neville Roy G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 4891—4893, 4893—4896; № 21, 5511—5512 (англ.)

I. При смешивании р-ров солянокислого цистеина (Cy) и $CoSO_4$ в присутствии KOH и пропускании воздуха через смесь выделен $CoHCy_2 \cdot 2H_2O$ (I). Для получения I другим методом $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (II) растворяли в миним. кол-ве горячей воды и к р-ру добавляли Cy и KOH. Затем р-р нагревали при 60—70° до прекращения выделения NH_3, и к нему добавляли конц. HCl до pH 1,0. Микрокристаллич. осадок I промывали холодной водой и спиртом и сушили на воздухе. Хим. анализом, определением кол-ва NH_3, освобождающегося при получении I из II, и криоскопич. определением мол. веса доказана идентичность комплексов, полученных обоими методами, а также одноядерная структура I. Никаких данных в пользу двуядерной структуры (Schubert M. P., J. Amer. Chem. Soc., 1933, 55, 3336) не было найдено.

II. Спектрофотометрически изучены комплексы Co с Cy, тиогликолевой к-той, аминоуксусной к-той, 2-меркаптоэтиламином и N-формилцистеином в области 210—700 *мμ*. Путем сравнения УФ-спектров комплекса с Cy и комплексов, в которых природа координации ясна, установлена структура комплексов Co с Cy. Показано, что коричневый *бис*-цистеинат (III) и зеленый *трис*-цистеинат (IV) количественно взаимно обратимы. IV устойчив только при pH > 11. Снижение pH до 8 вызывает разложение IV на III и Cy. Связь с атомом Co в III и IV осуществляется сульфгидрильными и аминогруппами Cy. IV и красный *трис*-цистеинат Co (3+) (V) являются структурными изомерами. Связь с Co в V осуществляется через сульфгидрильные и карбоксильные группы. Цистеинат Na при pH 12 превращает необратимо V в IV. А. Аблов

III. Изучено влияние O_2 на р-ры Cy, содержащие различные конц-ии Co^{2+}. В разб. р-рах при отношениях $Co : Cy \geqslant 1 : 3$ один атом Co эквивалентен 0,75 атома O; при отношениях < 1 :3 одна молекула Cy эквивалентна 0,25 атома O. Р-ция не является чисто стехиометрической и осложнена, по крайней мере,

двумя побочными р-циями: окислением Су в цистин (**VI**) и Co^{2+} в Co^{3+}. В конц. р-рах образование **III** и **V** из Co^{2+} и Су при соответствующих значениях pH происходит с поглощением 0,5 атома O; это точно соответствует превращению Co^{2+} в Co^{3+}. Хотя **VI** при этих р-циях не был обнаружен, он, по мнению автора, присутствует в р-ре, так как кол-во израсходованного O значительно превышает таковое при окислении Су в **VI**. Р. Савельева

50994. Комплексные соединения двухвалентного кобальта с гидразином и гидразинкарбоновой кислотой. Гогоришвили П. В., Каркарашвили М. В., Цицишвили Л. Д., Ж. неорган. химии, 1956, **1**, № 8, 1731—1738

При взаимодействии $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (**I**) или $[Co(NH_3)_4CO_3]NO_3 \cdot {}^1/_2H_2O$ с разб. р-ром $N_2H_4 \cdot H_2O$ и пропускании CO_2 при 45—50° выделено бледно-розовое мелко-кристаллич. в-во с наиболее вероятной ф-лой $(N_2H_3COO)_2Co\,(N_2H_4)$ (**II**). Соединение **II** было получено и при действии гидразинкарбоновой к-ты (**III**) с несколькими каплями р-ра $N_2H_4 \cdot H_2O$ на **I**, на $Co(N_2H_4)_2Cl_2$ и на $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. При взаимодействии **III** без N_2H_4 с $Co(N_2H_4)_2Cl_2$ получен $(N_2H_3COO)Co$. Авторы предполагают, что **II** является смешанным соединением с 5- и 3-членными циклами, построенным по типу октаэдра:

```
NH₂        ( O ——— C=O )
 |  ⋱     ( ╱        |   )
 |    Co  (           |   )
 |  ⋰     ( ⋱        |   )
NH₂        (  NH₂— NH    )₂
```

II нерастворимо в воде, хорошо растворимо в неорганич. к-тах. При действии щелочи выпадает гидроокись Co. Электропроводность ($v = 1000$ *л*) после 25—30 мин. 69 *ом*$^{-1}$, pH 7,92. Двухвалентность Co в этом соединении подтверждена измерением магнитной восприимчивости. Кристаллохим. исследование подтвердило индивидуальность **II**. Циклич. строение **II** доказано изучением действия на него HCl. При действии 1 или 2 молей 0,2 н. HCl на **II** происходит размыкание циклов в месте связи Co с N_2H_4; при этом образуется на холоду $(N_2H_3COO)_2Co \cdot 2H_2O$, а при нагревании $(N_2H_3COO)_2Co$. При действии избыточного кол-ва HCl происходит полное размыкание циклов, разложение карбоксильной группы **III**. А. Аблов

50995. Механизм реакций замещения в октаэдрических комплексах. Индуцированная ионами металлов активация галогенопентамминкобальти-иона. Пози, Таубе (The mechanisms of substitution reactions of octahedral complexes: the induced aquation of the halogenopentamminecobaltic ions by metal cations. Posey Franz A., Taube Henry), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 255—262 (англ.)

Изучение фракционирования изотопов O при активации RX^{2+}, где R — $Co(NH_3)_5$, а X — Cl, Br или J, в присутствии ионов Ag^+, Tl^{3+} и Hg^{2+} показало, что только Hg^{2+} образует сходные по свойствам активированные комплексы со всеми RX^{2+}; в этом случае активация по-видимому протекает по механизму S_N1. При активации в присутствии Tl^{3+} часть воды поступает в RH_2O^{3+} из гидратной сферы Tl^{3+}. Спектрофотометрически установлено, что константы ассоциации RCl^{2+} и Hg^{2+} с SO_4^{2-} при 25° и ионной силе 0,34 равны соответственно 4,8 ± 0,5 и 26,3 ± 0,6. Определены данные, характеризующие конкуренцию параллельно протекающих процессов образования RH_2O^{3+} и RSO_4^+ при действии SO_4^{2-} на RCl^{2+} в присутствии ионов металлов. В присутствии Hg^{2+} и SO_4^{2-} скорость расходования RCl^{2+} определяется выражением $v = k_1(RCl^{2+})(Hg^{2+}) + k_2(RCl^{2+})(Hg^{2+})(SO_4^{2-}) + k_3(RCl^{2+})(Hg^{2+})(SO_4^{2-})^2$; при 25 $k_1 = 3{,}43 \pm 0{,}26$ *лмоль*$^{-1}$*мин*$^{-1}$, $k_2 = (4{,}8 \pm 0{,}1) \cdot 10^2$ *лмоль*$^{-2}$*мин*$^{-1}$, $k_3 = (1{,}11 \pm 0{,}14) \cdot 10^4$ *л*^{3}*моль*$^{-3}$*мин*$^{-1}$. Ион SO_4^{2-} действует путем ассоциации с реагентами и путем вхождения в активированный комплекс. И. Рысс

50996. Комплексы диацетилдигидразона и пиридинальдегидразонов с двухвалентными железом, кобальтом и никелем. Стауфер, Буш (Complexes of biacetyldihydrazone and pyridinalhydrazones with iron (II), cobalt (II) and nickel (II). Stoufer R. Carl, Rusch Daryle H.), J. Amer. Chem., Soc., 1956, **78**, № 23, 6016—6019 (англ.)

Соединения, содержащие группировку —N=C—C=N—, характерную для гетероциклич. диаминов и для α-диаминов, образуют прочные комплексы с Fe(2+) (РЖХим, 1957, 20983; 1957, 15044). Co(2+) и Ni(2+). Нагреванием смесей водн. или спирт. р-ров солей и аддендов синтезированы комплексы этих металлов с диацетилдигидразоном (А), 2-пиридинальгидразоном (Б), 2,6-пиридинальдигидразоном (В) и 2 пиридиналь-*n*-толилимином (Г). Получены $[FeA_3]J_2 \cdot 3H_2O$, цвета темной ржавчины, коричневый $[CoA_2]Cl_2$, темно-янтарный $[CoA_3]J_2$, голубой $[NiA_2]Cl_2$, красно-коричневый $[NiA_3]Cl_2 \cdot 2H_2O$, коричневые $[MБ_3]J_2$, где M — Fe, Co, Ni, черные $[MB_2]_2$, где M — Fe, Co, Ni, $[FeГ_2]Cl_2$, $[FeГ_3]J_2 \cdot 2H_2O$, оранжевый $[CoГ_3]J_2 \cdot 3H_2O$, $[NiГ_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$, $[NiГ_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ и оранжевый $[NiГ_3]J_2 \cdot 2H_2O$. Вычисленные из магнитной восприимчивости соединений с поправкой на диамагнетизм анионов и аддендов значения эффективных магнитных моментов ионов металлов в магнетонах Бора равны (в порядке перечисления) 0,62; 4,91; 4,26; 3,10; 3,10; 0,94; 4,63; 3,15; 0,86; 2,90; 3,24; 5,34; 0,80; 5,06; 2,98; 3,35; 3,24. Fe(2+) в шести координированных соединениях сохраняет только слабый остаточный парамагнетизм обсужденного ранее (РЖХим, 1956, 28230; 1957, 14429) типа; другие комплексы сильно парамагнитны. Судя по составу, цвету, магнитным свойствам и растворимости соединений, исследованные комплексы аналогичны комплексам гетероциклич. диаминов. И. Рысс

50997. Циклопентадиенилнитрозилы никеля, хрома, молибдена и вольфрама. Фишер, Беккерт, Хафнер, Шталь (Cyclopentadienyl-metall-nitrosyle des Nickels, Chroms, Molybdäns und Wolframs. Fischer E. O., Beckert O., Hafner W., Stahl H. O.), Z. Naturforsch., 1955, **10b**, № 10, 598—599 (нем.)

Взаимодействием $(C_5H_5)_2Ni$ с NO (90—110°, без р-рителя) получен жидкий красно-коричневый $(C_5H_5)NiNO$ (**I**), т. кип. 144—145°/715 *мм* (разл.), 47—48°/15 *мм*, т. пл. —41°. С жидкой NO р-ция не идет. **I** растворим в органич. р-рителях, не гидролизуется водой. **I** диамагнитен ($\chi_M = -73 \cdot 10^{-6}$ при 287° K и $-68 \cdot 10^{-6}$ при 90° K). Установлено, что $[(C_5H_5)Cr(CO_3)]_2$ (**II**) количественно реагирует с NO по ур-нию: $II + 2NO \rightarrow 2(C_5H_5)Cr(CO)_2NO + 2CO$, образуя оранжево красный $(C_5H_5)Cr(CO)_2NO$ (**III**), т. пл. 67—68°. **III** устойчив на воздухе, растворим в органич. р-рителях, диамагнитен ($\chi_M = -45 \cdot 10^{-6}$ при 290° K и $-51 \cdot 10^{-6}$ при 90° K). $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ и $[(C_5H_5)W(CO)_3]_2$ с NO не реагируют. Анионы $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]^-$ и $[(C_5H_5)W(CO_3)]^-$ реагируют с NO в водн. р-рах, образуя нерастворимые в воде оранжево-красные $(C_5H_5)Mo(CO)_2NO$, т. пл. 85°, и $(C_5H_5)W(CO)_2NO$, т. пл. 105—107° (очищены возгонкой в высоком вакууме при 55—60°). Для перечисленных соединений характерна электронная конфигурация инертного газа у центрального атома (с учетом связей, образованных CO и NO, и участия всех π электронов циклопентадиенильного кольца). Н. Волькенау

50998. Комплексные соли *o*-аминобензальдоксима и их физико-химическое исследование. Папафил, Папафил, Раля, Клейнштейн (Săruri

complexe ale *o*-aminobenzaldoximei şi studiul lor fizico-chimic. Papafil E., Papafil M., Ralea R., Kleinstein A.), An. ştiinţ. Univ. Iaşi. Sec. 1, 1955, 1, № 1-2, 273—286 (рум.; рез. русск., франц.)

Из умеренно разб. р-ров $CuSO_4$ и *o*-аминобензальдоксима (I) в смеси H_2O с CH_3OH на холоду выделяются светло-зеленые кристаллы $CuSO_4 \cdot C_7H_8N_2O \cdot H_2O$, очень устойчивые в сухом виде. В р-ре зеленая окраска медленно переходит в коричневую. Мол электропроводность $\mu_{1000} \approx 250$ *ом*$^{-1}$*см*^{2}. Полярограмма зеленого р-ра, полученная с помощью капельного Hg-электрода на фоне 0,05 *M* $LiSO_4$ и 0,01%-ного р-ра желатины, обнаруживает только 1 порог при потенциале полуволны $E_{1/2} = -0{,}6$ *в*, соответствующий восстановлению аминогруппы, а в избытке I выявляется и второй при $E_{1/2} = -0{,}9$ *в*. По смещению $E_{1/2}$ при восстановлении комплексно- и ионогенно-связанной Cu, вычислена константа нестойкости комплекса $K = [Cu\ оксим^{2+}]\ [Cu^{2+}] \times$ $\times$ [оксим] $= 1{,}07 \cdot 10^{-8}$. Из зеленых р-ров, полученных из $CuNO_3$, $Cu(ClO_4)_2$ и $Cu(CH_3COO)_2$, авторам не удалось изолировать кристаллич. продукты из-за большой растворимости последних. Значение μ сильно разб. р-ров того же порядка, что и в случае $CuSO_4$. При $v = 2000$ *моль л* μ производного с $Cu(CH_3COO)_2$ равна 139,3 *ом*$^{-1}$ *см*^{2}. Константы нестойкости, определенные полярографич. методом для производных с $CuNO_3$ и $Cu(CH_3COO)_2$, равны $0{,}66 \cdot 10^{-8}$ и $2{,}12 \cdot 10^{-8}$. Отсюда авторы заключают, что ионогенносвязанные кислотные остатки влияют на устойчивость комплекса. Переход зеленой окраски р-ра в коричневую объясняется авторами таутомеризацией оксимной группы. А. Аблов

50999. Комплексы некоторых металлов с глицином и валином. Ли, Уайт, Йост (Some metal complexes of glycine and valine. Li Norman C., White James M., Yoest Robert L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5218—5222 (англ.)

Потенциометрическим методом Бьеррума определены константы образования K_1 и K_2, соответствующие равновесиям $Ni^{2+} + A^- \rightleftarrows NiA^+$ и $NiA^+ + A^- \rightleftarrows NiA_2$, где A^- — ионы глицина (I) или валина (II). В водн. среде при ионной силе $\mu = 0{,}15$ $\lg K_1$ и K_2 равны соответственно: для I 5,97 и 4,95 (25°); 5,88 и 4,86 (30°); 5,72 и 4,70 (40°); для II 5,37 и 4,16 (25°); 5,27 и 4,07 (30°); 5,17 и 3,99 (35°); 5,11 и 3,91 (40°). В 45%-ном (по весу) водн. р-ре диоксана ($\mu = 0{,}004$) $\lg K_1$ и $\lg K_2$ комплексов с I равны соответственно: 7,16 и 6,06 (25°); 7,09 и 5,97 (30°); 6,96 и 5,77 (40°). В 70%-ном диоксане ($\mu = 0{,}001$) $\lg K_1$ и $\lg K_2$ тех же комплексов равны 8,51 и 7,24 (25°); 8,45 и 7,22 (30°). Полярографич. методом определены общие константы образования комплексов CuA_2; $\lg K_1K_2$ для I и II равны соответственно: 15,10 и 14,76 (25°); 14,83 и 14,51 (30°); 14,60 и 14,28 (35°). Из значений K_1K_2 при разных т-рах вычислены для р-ции $M^{2+} + 2A^- \rightleftarrows MA_2$ (при 25°) значения ΔH (*ккал*) и ΔS (энтр. ед.), равные соответственно: —14,0 и 2,5 для Ni^{2+} с I; —14,5 и —5,5 для Ni^{2+} с II; —21,0 и —1,0 для Cu^{2+} с I; —20,5 и 0 для Cu^{2+} с II (все — в водн. среде). В 45%-ном диоксане для Ni^{2+} с I $\Delta H = -14{,}0$ *ккал* и $\Delta S = 14{,}0$ энтр. ед. Различие устойчивости комплексов Ni^{2+} с I и II связано преимущественно с энтропийным эффектом. Показана линейная зависимость $\lg K^N$ от *N*, где $K = K_1$ или K_2 комплексов Ni^{2+} с I, а *N* — мол. доля диоксана. Полярографич. методом изучено комплексообразование Cd^{2+} с I, лейцином, изолейцином и норлейцином. Установлено образование комплексов CdA_3^-. Для I определена общая константа образования $\lg K_1K_2K_3 = 9{,}94$. На основании малой величины $K_3 = 1{,}8$ ($\lg K_1K_2$, по литературным данным, равен 8,1) авторы считают, что в CdA_3^- два иона A^- связаны циклически, а третий ион A^- связан только через аминогруппу; координационное число принимается равным 6, в комплекс входит одна молекула воды. Л. Волштейн

51000. Образование кристаллов клатратных соединений мочевины. Хирано, Кадота (Urea-Adducts (の結晶發生. 平 野康一, 角田サキ), 科學, Kагаку, 1955, 25, № 6, 311—312 (японск.)

Наблюдением под микроскопом влияния спиртов CH_3OH, C_2H_5OH, C_3H_7OH, C_4H_9OH на образование клатратных соединений мочевины и парафина с прямой цепью (капля бензольного р-ра парафина на кристалле мочевины в присутствии спирта вызывала появление игольчатых кристаллов) установлено, что скорость образования и кол-во продукта увеличивается с увеличением числа атомов С спирта. Авторы связывают это влияние с различной растворимостью мочевины в этих спиртах, убывающей в том же ряду. Л. Левин

51001. Пространственно затрудненное образование комплексов металлов с продуктами конденсации *цис*- и *транс*-1,2-диаминоциклогексана с ацетоном. Хонда, Шварценбах (Sterisch behinderte Metallkomplexbildung bei den Kondensationsprodukten von cis- und trans-1,2-Diaminocyclohexan mit Acetylaceton. Honda Masatake, Schwarzenbach G.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 1, 27—40 (нем.; рез. англ.)

Судя по УФ-спектру, продукт конденсации этилендиамина и ацетилацетона (H_2A) имеет строение $H_3CC(O) = CH-C(CH_3)NHCH_2CH_2NHC(CH_3) = CHC(O)-CH_3$. Он является тетрадентатным аддендом, теряющим при взаимодействии с ионами металлов 2 протона, связанных с атомами N, хотя свободный H_2A не обладает заметными кислотными свойствами. Для комплексов H_2A наиболее выгодна структура с копланарными циклами, поэтому H_2A не образует комплексов с 2-валентными Cd, Hg и Zn. Фиолетовые листочки CuA при длительном контакте с водой превращаются в зеленый $CuA \cdot H_2O$. Продукты конденсации *цис*- и *транс*-1,2-диаминоциклогексана с двумя молекулами ацетилацетона (*цис*- и *транс*-$H_2Б$, т. пл. 130—131° и 134—136°) менее способны к комплексообразованию в связи с пространственными затруднениями, особенно большими для *транс*-$H_2Б$; они не образуют комплексов с Zn, Cd, Hg и Co (2+), а *транс*-$H_2Б$ и с Ni (2+) и Cu (2+). Устойчивость комплексов металлов (M) падает соответственно возрастанию пространственных препятствий для образования копланарных циклов в ряду MA > M (*цис*-Б) > M (*транс*-Б), а при изменении M в ряду Pt, Pd > Cu > Ni > Co. Приближенно оценена константа устойчивости CuA. Различие цветов пурпурного CuA и зеленого Cu (*цис*-Б) объяснено различием симметрии поля аддендов. Т. пл. CuA, Cu (*цис*-Б), NiA, PdA, Pd (*цис*-Б), Pd (*транс*-Б), PtA и Pt (*транс*-Б) соответственно равны 140, 177—178, 200, 226—227, 213—214, 243, 252 и 260°. Из измерений магнитной восприимчивости следует, что CuA, $CuA \cdot H_2O$ и Cu (*цис*-Б) содержат 1 неспаренный электрон, комплексы Ni диамагнитны. Измерены спектры поглощения H_2A, *цис*- и *транс*-$H_2Б$ и их комплексов в видимой и УФ-областях. И. Рысс

51002. Энтропия внутреннего комплексообразования. Уэйстхеймер, Ингрэм (The entropy of chelation. Westheimer F. H., Ingraham Lloyd L.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 12, 1668—1670 (англ.)

Обсуждены причины возрастания энтропии (*S*) при замыкании циклов, способствующего их упрочению. Авторы проводят аналогию между циклизацией углеводородов и образованием циклов в комплексных соединениях и учитывает роль: а) уменьшения трансляционной *S* при уменьшении числа частиц, б) уменьшения вращательной *S* в результате исчезновения внутримолекулярного вращения при образова-

нии цикла и в) S сольватации. Так как вычисляемая величина является малой разностью больших величин, то результаты вычислений оказываются грубо приближенными. Из измеренного авторами парц. давления этилендиамина (En) над 1 *M* р-ром при 25° (0,0013 *мм* рт. ст.) и известных теплот испарения и растворения En авторы вычислили, что S растворения газообразного En при давл. 1 *атм* в 1 *M* р-ре равна 36 энтр. ед. на 1 моль En или 18 энтр. ед. на одну группу NH_2, что близко к известному значению S растворения NH_3 (19,7), но не CH_3NH_2 (27 энтр. ед.). И. Рысс

51003. Реакции расплавленной гидроокиси натрия с различными металлами. Вильямс, Гранд, Миллер (The reactions of molten sodium hydroxide with various metals. Williams D. D., Grand J. A., Miller R. R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5150—5155 (англ.)

При т-рах < 1000° для всех изученных металлов (M) первичная р-ция, по мнению авторов, протекает по ур-нию $NaOH + M \rightarrow Na_2O +$ окись M (или соединение Na с M) $+ H_2$ (1). Вторичные р-ции протекали с теми M, которые легко восстанавливаются или образуют неустойчивые окислы. Только р-ция (1) установлена для Cr, Fe, Ti, Be, Ta, Mn и сплавов Fe. Для Ni, Cu, монель-металла (66% Ni + 32% Cu + 2% Fe), Au и, вероятно, Ag и Co возможны одна или несколько вторичных р-ций: окись $M + H_2 \rightarrow M + H_2O$ (2); $Na_2O + {}^1/_2H_2 \rightarrow NaOH + Na$ (3); $H_2O + Na$ $NaOH + {}^1/_2H_2$ (4). Для Ni, Cu, монель-металла и, возможно, Co р-ции (2) и (3) обратимы. Для Au и, возможно, Ag р-ция (3) необратима вследствие образования сплава M с образовавшимся металлич. Na. По этой же причине, а также из за устойчивости сплава р-ция (4) не протекает. Только Ni, Cu и их сплавы, а также, вероятно, Co, р-ции которых приходят к состоянию равновесия, могут быть защищены добавлением H_2 перед нагреванием. Если р-ция (1) доводится до конца путем постоянной откачки H_2 и если имеется избыток M, то все изученные M вступают в р-цию с Na_2O, образовавшейся в результате первичной р-ции: $Na_2O + M \rightarrow$ окись $M + 2Na$ (5). Р-ция (5) протекает полностью только при удалении металлич. Na из реакционной зоны отгонкой или в результате образования сплавов.

В. Струнин

51004. Реакция между одновалентной ртутью и трехвалентным таллием в водном растворе. Доказательство дисмутации $Hg_2{}^{2+}$. Армстронг, Халперн, Хиггинсон (The reaction between mercury (I) and thallium (III) in aqueous solution: evidence for the dismutation of $Hg_2{}^{2+}$. Armstrong A. M., Halpern J., Higginson W. C. E.), J. Phys. Chem., 1956, 60, № 12, 1661—1662 (англ.)

Изучена кинетика окисления 1-валентной ртути 3-валентным таллием в 3*M* водн. р-ре $HClO_4$. Р-ция описывается суммарным ур-нием $Hg_2^{2+} + Tl^{3+} \rightarrow 2Hg^{2+} + Tl^+$ (1). Скорость р-ции растет пропорционально $[Hg_2^{2+}]$ и $[Tl^{3+}]$ и обратно пропорционально $[Hg^{2+}]$. По мнению авторов, вначале происходит дисмутация: $Hg_2^{2+} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} Hg^{2+} + Hg$, равновесие которой устанавливается весьма быстро и определяет конц-ию атомов Hg в р-ре. Затем следует переход пары электронов $Hg + Tl^{3+} \xrightarrow{k_2} Hg^{2+} + Tl^+$, облегчаемый отсутствием заряда на Hg, и, следовательно, электростатич. отталкивания между Hg и Tl^{3+}. Общее ур-ние кинетики р-ции $-d[Hg_2^{2+}]/dt = (k_1k_2/k_{-1})[Hg_2^{2+}][Tl^{3+}]/[Hg^{2+}]$. Для k_1k_2/k_{-1} получено значение $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ мин$^{-1}$ при 25°. Так как, по литературным данным, $k_1/k_{-1} \approx 10^{-9}$ *моль*$^{-1}$*л*$^{-1}$, то k_2 должна быть равна $\sim 10^6$ *л моль*$^{-1}$ мин$^{-1}$. При уменьшении конц-ии $HClO_4$ в р-ре, растет, вследствие гидролиза, конц-ия ионов $TlOH^{2+}$, реагирующих с Hg быстрее, чем Tl^{3+}, k_2 увеличивается, и суммарная скорость р-ции растет. Непосредственное взаимодействие Hg_2^{2+} с Tl^{3+} по р-ции (1), по-видимому, не имеет места из-за электростатич. отталкивания ионов и димерной конфигурации Hg_2^{2+}; постоянная скорости для прямого взаимодействия, вероятно, < 1 *л моль*$^{-1}$ мин$^{-1}$.

И. Слоним

51005 К. Химия фтора и его неорганических соединений. Рысс И. Г. М., Госхимиздат, 1956, 718 стр., илл., 25 руб.

51006 К. Химия актинидов (Актиний, протактиний и трансурановые элементы). Серебренников В. В. Томск, Томский ун-т, 1956, 101 стр., илл., 6 р. 30 к.

51007 К. Неорганическая химия. Изд. 16-е. Гофман (Anorganische Chemie. 16. Aufl. Hofmann Karl A. Braunschweig, Vieweg und Soh., 1956, IX, 870 S., ill., 28 DM) (нем.)

51008 К. Неорганическая химия для работников химических специальностей. Изд. 4-е, перепечатка со 2-го изд. Шарнке (Anorganische Chemie für Chemiefacharbeiter. 4. Aufl., unveränd. Nachdr. d. 2. Aufl. Scharnke Wolfgang et al. Berlin, «Volk und Wissen», 1956, 320 S., 5.85 DM) (нем.)

51009 К. Неорганическая и теоретическая химия. Дополнительный т. 2, ч. 1. Фтор, хлор, бром, йод; радиохимия и радиационная химия галогенов. Меллор (A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. Suppl. 2, part 1. F, Cl, Br, I; including the radiochemistry and radiation chemistry of the halogens. Mellor Joseph William. London, Longmans, Green, 1956, lii, 1153 pp., ill., 8 г 10 sh.) (англ.)

51010 К. Справочник Гмелина по неорганической химии. Сист. № 32. Цинк. Том 8. (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. System № 32. Zink 8. völ. neu bearb. Aufl. Weinheim, Verl. Chemie, 1956, XXXVI, 1025 S., ill., 575 DM (нем.)

51011 Д. 1. О галогенид-метилатах двухвалентной ртути и о метилате двухвалентной ртути. 2. Гидролиз и реакции $(SN)_4 \cdot 2{,}5\ NH_3$ и $(NSCl)_3$. Бёмлендер (1. Über Hg (II)-halogenid-methylate und Hg (II)-methylat. 2. Über Hydrolyse von $(SH)_4 \cdot 2.5\ NH_3$ und $(NSCl)_3$ sowie dessen Reaktionen. Böhmländer Fritz. Diss., Naturwiss. Fak., Erlangen, 1956, S. 1., 1956, IV, 60 S.), Dtsch. Nationalbibliogr., 1956, 13, № 29, 2456 (нем.)

51012 Д. Исследование некоторых внутрикомплексных соединений. Дятлова Н. М. Автореф. дисс канд. хим. н., Моск. гос. пед. ин-т, М., 1956

51013 Д. Влияние эффективной силы поля катионов внешней сферы на термическую устойчивость комплексных анионов. Жарновский А. М. Автореф. дисс. канд. хим. н., Кишиневск. ун т, 1956

51014 Д. Влияние восстановителей на цианокобаламин и на некоторые его производные. Сигел (The effect of reducing agents on cyanocobalamin and some of its derivatives. Siegel Frederick Phillip. Doct. diss. Univ. Illinois, Chicago Profess. Colleges, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 11, 2025 (англ.)

См. также: Строение и св-ва молекул и кристаллов 50408, 50420, 50450, 50510, 50511, 50515—50519, 50521, 50524, 50533, 50549, 50551—50553, 50579, 50730, 50797, 50833, 50836, 50837, 50925. Кинетика и механизм неорганич. р-ций 50756, 50761, 50764, 50769, 50795, 50797, 50798, 50804, 50835, 50855, 51913. Комплексные соед.

XUM

50410—50412, 50464, 50471, 50472, 50479, 50495, 50664, 50713, 50832, 51312, 51560. Системы: металлич. 50559, 50560, 50587, 50675, 50717, 50722—50726; солевые: 50452, 50522, 50523, 50731, 50732, 50519, 50520, 50731—50734, 51799; силикат. и др. 51911, 51912. Синтез неорг. соед. 50664, 51955. Разделение нитратов тория и урана с помощью обмена 50916. Электроногр. исслед. процесса азотирования никеля 50549. Устойчивость р-ров H_2O_2 51550. Св-ва редкоземельных боридов, карбидов, нитридов, сульфидов 50501.

Научные учреждения 50318. Энциклопедия хим. р-ций 50356

КОСМОХИМИЯ. ГЕОХИМИЯ. ГИДРОХИМИЯ

Редакторы *Г. Г. Воробьев, М. С. Яншина*

51015. Химия верхних слоев атмосферы. Васси (Chimie de la haute athosphère. Vassy M. E.). Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 273—278 (франц.)

Обзорная статья. Л. Афанасьева

51016. Одновременное определение атмосферного озона методом фотографической спектрофотометрии и с помощью прибора Добсона в облачную погоду. Расул (Mesures simultanées de l'ozone atmosphérique par spectrophotométrie photographique et avec l'appareil Dobson par temps nuageux. Rasool S. I.), J. scient. météorol., 1956, 8, № 31, 107—110 (франц.; рез. англ., исп.)

Проведены параллельные определения общего озона в атмосфере спектрофотометрич. и фотоэлектрич. методами в ясную и облачную погоду. При отсутствии облаков оба метода дают хорошо совпадающие результаты. В облачную погоду наблюдается избирательная адсорбция, зависящая от формы и плотности облаков. В отдельных определениях ошибка достигает 10—15%. Л. Афанасьева

51017. О постоянстве универсальных мировых констант. Чердынцев В. В., Бюл. Комис. по определению абсолютн. возраста геол. формаций. АН СССР, 1957, вып. 2, 35—37

Сходимость результатов определений абс. возраста древних минералов различными методами, помимо сравнительно узкой задачи подтверждения достоверности основ радиологич. анализа, свидетельствует о большом постоянстве мировых констант. Наиболее низки возможные пределы изменения константы Планка и элементарного заряда. Достигнутая точность определения возраста архейских минералов, равная 5%, говорит о том, что эти константы изменяются не более чем на $3 \cdot 10^{-4}$ своей величины за один млрд. лет. Р. Хмельницкий

51018. Термическое расширение твердых тел и температура на границе земного ядра. Верхоген (Thermal expansion of solids and the temperature at the boundary of the earth's core. Verhoogen John), Trans. Amer. Geophys. Union, 1955, 36, № 5, 866—874; Дискуссия, Trans. Amer. Geophys. Union, 1956, 37, № 3, 332

Зависимость коэфф. термич. расширения α от т-ры T может быть для обычных давлений удовлетворительно представлена эмпирич. соотношением $\alpha T = b(T/\Theta)^{1,5}$, где Θ — т-ра Дебая, а b — безразмерная константа, имеющая одну и ту же величину для большого числа в-в, включая окислы, силикаты, алмаз. Автор указал способ для выражения зависимости b от давления и, взяв значения α и Θ из сейсмич. данных и решив вышеприведенное ур-ние относительно T, нашел, что т-ра на границе земного ядра 2700 ± 100° К. Ю. Трусов

51019. Сравнение данных по возрасту пород, полученных различными методами, и геологические выводы. Виноградов А. П., Геохимия, 1956, № 5, 3—17

Определен абс. возраст наиболее древних пород докембрия СССР несколькими независимыми радиоактивными методами: по Ar^{40}—K^{40}, Rb^{87}—Sr^{87} и UTh—Pb. К определялся хлорплатинатным и перхлоратным методами, а затем по фотометрии пламени. Вводилась поправка на Rb. Ошибки определения Ar 2—3% для пород 5% для минералов, для К (хим. путем) 1—2%. Отношение постоянных распада K^{40} (λ_E λ_β равно 0,124, общая постоянная распада $\lambda = 0{,}55 \cdot 10^{-9}$ лет$^{-1}$. Ошибка метода в целом 5%. По Rb—Sr-методу ошибка определения Sr ~ 5%, Rb ~ 5—7%. Наибольшая ошибка метода связана с неточным значением $T_{Rb^{87}\,1/2}$. По UTh—Pb-методу Pb определялся несколькими способами. Ошибка метода ⩽5%. На основании литературных и эксперим. данных по возрасту ~60 образцов пород Украинского кристаллич. щита сделаны геологич. выводы. За основу определения возраста взяты данные по монацитам (Pb^{208}/Th^{232}), а затем ортитам, цирконам, сфенам, биотитам, мусковитам и др. Возраст наиболее молодых пород района Шполы, Корсуня, Бабанов и Умани лежит в интервале 1130—1400 млн. лет. Породы из района Губник на р. Собь, по-видимому, относятся к другой, более древней группе гранитов. Днепровско-Токовский, Кировоградско-Житомирский и Чудново-Бердичевские магматич. комплексы синхронны и укладываются в одну геологич. эпоху 1800—2100 млн. лет. Метосоматиты Криворожской толщи (по малаконам и биотитам) синхронны гранитам Кировоградско-Житомирского комплекса (~1900 млн. лет). По циркону возраст массива щел. пород Приазовья равен 1880—1920 млн. лет. Возраст древнейших образований украинского докембрия (в млн. лет): по биотитам 2000, ортитам 2630, галениту 2400 ± 200. Украинский и Балтийский щиты с древним возрастом (~2000 млн. лет) не представляют собой исключения среди докембрийских платформ земного шара. Они указывают на интенсивную вулканич. деятельность на границе верхнего и нижнего архея. Р. Хмельницкий

51020. Калий-аргоновое определение возраста Боулдерского батолита, Монтана. Кнопф (Argon-potassium determination of the age of the Boulder bathylith, Montana. Knopf Adolph), Amer. J. Sci., 1956, **254**, № 12, 744—745 (англ.)

В исследованном образце гранодиорита содержится 8,21 ± 0,08% К, отношение Ar^{40} (радиогенный): K^{40} равно 0,00399 ± 0,00012, кол-во атмосферного Ar в газе 21,0%. Возраст батолита определен в 65—87 млн. лет. Эта величина не отличается от значения, полученного методом α-счета по циркону, и согласуется с геологич. представлениями. И. Задорожный

51021. О диффузии аргона в калиевом полевом шпате. Ноддак, Цейтлер (Über die Diffusion von Argon in Kalifeldspäten. Noddack W., Zeitler G.), Z. Elektrochem., 1956, 60, № 9-10, 1192—1195 (нем.)

Проведено измерение скорости выделения Ar из ортоклаза при нагревании в интервале 500—1000°. Установлено, что отдача Ar при > 500° происходит только с наружной поверхности зерен и из микротрещин, возникающих при разрушении кристалла. Объемная диффузия Ar практически отсутствует во всем исследованном интервале т-р. Так как за время существования минерала, даже в случае хорошо сохранившегося образца, возникают нарушения решетки кристалла, то

при его нагревании возможна потеря Ar. Эта потеря при высоких т-рах в начальной стадии формирования минерала не влияет на результат определения геологич. возраста, ввиду малости данного отрезка времени. Возможная потеря при $\leqslant 50°$ за геологич. время может повлиять на результаты измерения; однако этот вопрос остается пока невыясненным.

И. Задорожный

51022. Исследование кинетики радиоактивного распада при помощи фотографических эмульсий. Часть I. Экспериментальное изучение урановой смоляной обманки в состоянии радиоактивного равновесия. Фараоне (Indagini sulle cinetiche di decomposizioni radioattive mediante emulsioni fotografiche.— Nota I. Esame sperimentale di una pecblenda in equilibrio radioattivo. Faraone Giovanni), Ann. chimica, 1955, **45**, № 2-3, 141—155 (итал.)

Описан способ внесения радиоактивного в-ва в эмульсию, выгодно отличающийся от простой пропитки эмульсии 100%-ной эффективностью регистрации α-частиц распада и точным знанием абсолютного кол-ва внесенного в-ва. По полному числу α-частиц в эмульсии, экспонированной не более 28 час., определено содержание U в урановой смоляной обманке, оказавшееся равным 46,787%. Содержание Th определяется числом α-следов соответствующей длины в эмульсиях с большей конц-ией урановой смоляной обманки и дольше экспонированных. Оно оказалось равным 0,82 ± 0,4%. Хим. анализ дал для того же образца урановой смоляной обманки значения 47,768% и 0,806%. По соотношению содержания U, Th и Pb определен возраст образца, оказавшийся равным $1{,}2 \cdot 10^9$ лет. С. Ф.

51023. Определение климатических условий некоторых районов СССР в верхнемеловой период методом изотопной палеотермометрии. Найдин Д. П., Тейс Р. В., Чупахин М. С., Геохимия, 1956, № 8, 23—34 (рез англ.)

Представлены данные по определению отношения изотопов кислорода в кальците 40 образцов верхнемеловых белемнитов. ΔO^{18} (в %) и среднегодовые т-ры роста белемнитов соответственно равны: Львовская обл. 0; 13,3°; Десна — Сож от —0,06 до 0; 16,5—13,3°; Северный Донец — Дон от 0,194 до 0,03; 23,8—14,9°; Ульяновское Поволжье от —0,03 до 0; 14,9—13,3°; Саратовское Поволжье от —0,13 до 0; 20,4—13,3°; Эмба от —0,15 до 0; 21,4—13,3°; Крым от —0,08 до 0; 17,6—13,3°. На материале Русской платформы подтверждается понижение средних т-р от кампана к маастрихту. Так как абс. значения маастрихтских т-р Русской платформы ниже, по сравнению с Западной Европой, намечается общее понижение т-ры в маастрихте при движении с запада на восток. Разница в т-рах сантонских актинокамаксов из двух удаленных районов, расположенных в разных широтах (Аральское море 22° и р. Сыня 13,3°), скорее всего свидетельствует о принадлежности этих районов к двум различным климатич. поясам. Не укладывающуюся в средние значения для верхнего маастрихта т-ру Belemnitella arkhangelski с р. Аят (20,9°) можно объяснить существованием здесь теплого течения или прибрежного мелководного участка.

Р. Хмельницкий

51024. Применение ядерной физики в промышленной геологии. Асватханараяна (Applications of nuclear physics in the economic aspects of geology. Aswathanarayana U.), Bull. Nat. Inst. Sci. India, 1955, № 5, 4—9 (англ.)

Обсуждаются вопросы использования радиоактивности и изотопного анализа в промышленной геологии. Указывается на необходимость учреждения радиометрич. службы в Индии и применения меченых атомов для поисков (обнаружение естественно-радиоактивных элементов и нейтронный кароттаж) и обработки (напр. контроль при флотации) минер. сырья. Указано значение изотопного состава некоторых элементов (H, He, Li, O, S и K) для изучения условий образования горных пород, содержащих эти элементы.

Ю. Трусов

51025. О нахождении Ar^{38} в минералах, содержащих калий. Герлинг Э. К., Левский Л. К., Афанасьева Л. И., Докл. АН СССР, 1956, **109**, № 4, 813—815

В аргоне, выделенном из калиевых минералов, обнаружено обогащение изотопом Ar^{38}. Наиболее вероятны ядерные р-ции: 1) Cl^{35} (α, p) Ar^{38} 2) Cl^{35} (α, n) $K^{38} \xrightarrow{\beta^+} Ar^{38}$ 3) K^{41} (n, α) $Cl^{38} \xleftarrow{\beta^-} Ar^{38}$. Однако проведенные опыты показали, что кол-во Ar^{38} не зависит от содержания хлора в образцах. Поэтому р-ции (1) и (2) исключаются. Установлено, что слюды, находившиеся с момента их образования в контакте с урановыми минералами, содержат такое же кол-во Ar^{38}, как и слюды, не подвергавшиеся нейтронному облучению. Таким образом, накопление Ar^{38} не связано также с р-цией (3). Обнаружена зависимость отношения Ar^{38}/K от возраста образца. Предполагается, что накопление Ar^{38} вызвано распадом долгоживущего изомера K^{38}, присутствующего в кол-ве $1 \cdot 10^{-10}$ *г/г*. Константа распада этого изомера равна $\sim 9 \cdot 10^{-10}$ год $^{-1}$. Определения изотопного состава Ar производились на масс-спектрометре МС-2М. Величина пиков составляла 5—15 *мв*, вследствие чего ошибка опыта доходила до 30%.

Ю. Шуколюков

51026. Современные данные об австрийских урановых минералах; основные положения и перспективы. Мейкснер (Bisherige Kenntnisse über österreichische Uranmineralvorkommen, Grundlagen und Aussichten. Meixner Heinz), Berg- und Hüttenmänn. Monatsh., 1956, **101**, № 11, 223—228 (нем.)

Описаны 8 месторождений урансодержащих минералов в Австрии. Различаются 4 группы: 1) в пегматитах, 2) в парагенезисе с рудами Ni, Co, Bi, Ag, Au и As, 3) в районах горячих источников, 4) осадочные. Ни одно из них не пригодно для промышленного использования.

Л. Афанасьева

51027. К вопросу о происхождении медных отложений Родезии; изотопный состав сульфидов. Бейтман, Дженсен (Notes on the origin of the Rhodesian copper deposits: isotope composition of the sulfides. Bateman Alan M., Jensen M. L.), Econ. Geol., 1956, **51**, № 6, 555—564 (англ.)

Для решения вопроса о сингенетич. или эпигенетич. происхождении Cu проведен ряд работ по исследованию изотопного состава серы ($S^{32}:S^{34}$) в сульфидных отложениях «Медного пояса» Родезии. Изучено 13 образцов руд из шахт описываемой зоны и для сравнения из Бельгийского Конго и Северной Родезии. В рудах Родезии отношение $S^{32}:S^{34}$ колеблется в пределах 22,16—22,45, что является характерным для пород как осадочного, так и магматич. происхождения. Отмечено, что присутствие минерала дигенита говорит в пользу эпигенетич. происхождения, так как при осадочном образовании сульфидов Cu из сульфатов с помощью биогенного H_2S характерным минералом являлся бы ковеллин. Таким образом, вопрос остается открытым.

Л. Флерова

51028. Происхождение и форма проявления силикатных месторождений никеля. Юбельт (Entstehung und Erscheinungsweise silikatischer Nickellagerstätten. Jubelt Rudolf), Z. angew. Geol., 1956, **2**, № 8-9, 339—347 (нем.)

Обзор. Библ. 24 назв.

Р. Хмельницкий

51029. К вопросу о типах месторождений титановых руд и о закономерностях их размещения. Малышев И. И., Докл. АН СССР, 1957, 112 № 2, 311—314

51030. **Типы обводненности и характеристика устойчивости пород железорудных месторождений СССР.** Левицкий Д. И., Прохоров С. П., Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1956, сб. 14, 176—185

51031. **Перекристаллизация минералов.** Григорьев Д. П., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 2, 147—170

Обзорная статья с привлечением неопубликованных данных ряда авторов. На примерах рассмотрены перекристаллизация индивидов (рекристаллизация, перекристаллизация с разделением на части и по принципам Рикке и Кюри), моно- и полиминеральных агрегатов и собирательная перекристаллизация. По мнению автора, частота проявления перекристаллизации и предшествующей ей деформации уменьшается для рудных минералов в следующей последовательности: золото — медь — галенит — халькопирит — сфалерит — блеклая руда — пирит; в ряду нерудных минералов: галит — гипс — кальцит — доломит — пироксены — полевые шпаты — гранаты. Библ. 57 назв.

А. Чемоданов

51032. **Взаимоотношение расплавленных Ni — Mg оливинов и некоторые геохимические выводы.** Рингвуд (Melting relationships of Ni—Mg olivines and some geochemical implications. Ringwood A. E.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, **10**, № 5-6, 297—303 (англ.)

Изучена двойная система Ni_2SiO_4—$MgSiO_4$ (сокращенно N—M) с полным рядом твердых р-ров. Начальная т-ра плавления возрастает с увеличением содержания Mg_2SrO_4. Твердые растворы при N_{100}—$N_{50}M_{50}$ плавятся инконгруэнтно с выделением NiO. При $N_{50}M_{50}$—M_{100} система бинарна. На основании литературных и эксперим. данных обсужден вопрос поведения Ni в магме и сделан вывод, что Ni входит в обыкновенный оливин предпочтительнее, если оливин содержит Fe, а не Mg.

Р. Хмельницкий

51033. **Отделение минералов фосфата алюминия от каолинита селективным растворением.** Мей, Смит (Separation of aluminum phosphate minerals from kaolinite by selective solution. May Irving, Smith Roberta), J. Assoc. Offic. Agric. Chemists, 1956, **39**, № 3, 766—768 (англ.)

Предложен метод отделения фосфатов Al (вавеллит, крандаллит, миллизит) от каолина кипячением минерала с HCl (1 : 1) в течение 20 мин. Метод разработан на образцах месторождения желвакового фосфорита во Флориде. Спектрофотометрирование P в виде молибденованадофосфатного комплекса в 8 (из 23) остатках после обработки минералов соляной кислотой показало, что фосфатные минералы разлагаются количественно.

А. Чемоданов

51034. **Частотное распределение элементов в изверженных породах.** Обри (Frequency-distributions of elements in igneous rocks. Aubrey K. V.), Geochim. et cosmochim. acta, 1956, 9, № 1—2, 83—89 (англ.)

Критически рассмотрен предложенный Аренсом геохим. закон, устанавливающий, что содержание главных и редких элементов в типичных интрузивных породах изменяется логарифмически (РЖХим, 1955, 23551; 1956, 19043; 19044). На примере двух- и многокомпонентных систем автор показывает, что логарифмич. закон неприменим к распределению главных элементов в интрузивных породах. Содержания > 50% имеют больше шансов варьировать к низким значениям, чем к высоким, и поэтому вариационная кривая имеет тенденцию к отрицательному отклонению. В отношении редких элементов закон Аренса является более приемлемым. Автор выделяет три типа связи редких элементов с главными, в зависимости от хим. свойств и ионных радиусов: 1) параллелизм между редкими элементами и элементами-хозяевами; те и другие имеют отрицательное отклонение кривых содержания; 2) параллелизм между редкими и главными элементами, с положительным отклонением кривых содержания (подчинение логарифмич. закону); 3) распределение главных и редких элементов не имеет никакой связи.

И. Липова

51035. **Спектрохимическая характеристика гранитов. II. Берилловый гранит Центрального западного массива (Франция).** Едваб (Caractérisation spectrochimique des granites. II. Granite à béryl du Massif Central occidental (France). Jedwab J. Bull Soc. belge géol., 1956, 65, № 1, p. 120—126) (франц.)

Изучалось распределение Li, Ni, Sn в биотитах и Be в биотитах, мусковитах и полевых шпатах из гранулитового массива От-Вьенн, контактирующих с ним гранитов и гранитов, рвущих гранулиты. Богатое оруденение, представленное бериллом, лепидолитом, касситеритом, танталитом, апатитом и др., приурочено к меридионально расположенной зоне в южной части массива. Существуют заметные различия между гранитами и берилловыми гранулитами: для первых характерны биотиты, богатые Ni и бедные Sn, Li и Be, для вторых — наоборот. Содержание этих элементов в пегматитах гранулитового массива возрастает по мере приближения к участкам оруденения. Be в мусковитах, Li и Sn в биотитах не обнаруживают отчетливой связи с близостью оруденения. Сообщение 1 см. РЖХим, 1957, 34183.

Л. Афанасьева

51036. **Петрохимическая характеристика изверженных пород северо-западной части Рудного Алтая.** Горжевский Д. И., Яковлева Е. Б., Тр. Всес. аэрогеол. треста, 1956, вып. 2, 46—59

Обнаружено различие в петрохим. и петрографич. особенностях разновозрастных комплексов магматич. пород Алтая. Хим. состав магматич. образований изменяется с течением времени в определенных петрохим. направлениях. Значительная часть малых интрузий плагиогранит-порфиров и кварцевых альбит-порфиров имеет девонский возраст, на что указывает наличие гальки этих пород в конгломератах верхов среднего девона. Обнаружено петрохим. сходство этих пород с девонскими эффузивами. Делается вывод об обусловленности разнообразия изверженных пород существованием двух родоначальных магм. При отнесении тех или иных магматич. образований к каким-либо интрузивным комплексам дополнительным признаком может быть хим. состав и связанные с ним минералогич. особенности. Приведены петрохим. характеристики 73 различных пород, по литературным данным.

Ю. Шуколюков

51037. **Исследование физико-химических свойств расплавленного стекловидного и перекристаллизованного базальта. Сообщение. 2. Изучение вязкости плавленного-переохлажденного базальта в интервале размягчения.** Абрамян А. З., Изв. АН АрмССР, Физ.-матем., естеств. и техн. н., 1956, 9, № 8, 17—23 (рез. арм.)

Методом измерения скорости растяжения стержня изучена вязкость плавленого переохлажденного ереванского базальта в интервале размягчения. Установлено, что переход базальтовой стекломассы из хрупкого состояния в вязкое происходит при т-ре $T_g = 903°$ K $\pm 10°$ (при этом вязкость $\eta = 10^{12.974}$ *пуаз*, как для обычных и органич. стекол). При охлаждении в интервале размягчения от т-ры T_g до точки деформации (740—755°C) η удваивается через каждые 10—12°. Предложена ф-ла: $\lg \lg \eta = - M' [(T - T_g)\, T_g] + B$, где для базальтовых стекол $M' = 0{,}9$ и $B = 1{,}114$, применимая от T_g до точки плавления. Сообщ. I см.РЖХим 1957, 735.

А. Чемоданов

51038. Лейкократовый альбитсиенит из среднебогемского плутона. Дудек, Федюк (Leukokrater Albitsyenit aus dem mittelböhmischen Pluton. Dudek Arnošt, Fediuk Ferry), Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1956, № 10, 233—236 (нем.)

Проведено микроскопич. и хим. исследование породы из сиенитового массива. Модальный состав по двум подсчетам (в об. %): плагиоклаз An_{03} 90, 1; 89,1; хлорит (по биотиту) 0,1; 0,4; хлорит (в миароллах) 1,6; 3,8; кальцит 6,2; 4,3; гематит 1,2; 2,2; акцессорные минералы 0.8; 0.2. Хим. состав (в %): SiO_2 58,49, TiO_2 0,26, Al_2O_3 17,35, Fe_2O_3 1,64, FeO 0,46, MnO 0,08, CaO 5,45, MgO 1,11, Na_2O 10,13, K_2O 0,04, P_2O_5 0,35, H_2O 0,08, CO_2 4,32, сумма 99,76. По минер. составу порода относится к семейству аплосиенитов, по хим. составу является переходом между пуласкитовым и натриево-сиенитовым типами магмы и, таким образом, может быть названа лейкосодаклаз-диоритом либо лейкократовым альбитсиенитом. Ю. Шуколюков

51039. Минералогическая и геохимическая связь между серпентинами и перидотитами Новой Каледонии, включениями, внедрениями и вмещающими породами. Авья (Relations minéralogiques et géochimiques entre les serpentines et péridotites de Nouvelle Calédonie, leurs inclusions, leurs enclaves, les roches encaissantes Avias J.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient. 68. Paris, 1955, 213—237 (франц.)

Массивы перидотитов и серпентинов Новой Каледонии характеризуются замечательной минералогич. и геохим. комплементарностью по отношению к ассоциирующим породам. Автор объясняет эту особенность метасоматич. сегрегацией одних элементов (Mg, Ni, Co) и вытеснением других (Na, K, Ca). Выдвинутая гипотеза дает возможность выявить связь между парагенезисом и географич. распределением пород, с одной стороны, и некоторыми факторами ионной диффузии,— с другой. Тесная ассоциация ультраосновных пород с древними подводными лавами, согласно этой гипотезе, является результатом того, что ультраосновные породы образовались путем диффузии ионов внутри базальтово оксанич. лав. Часть этих лав, обедненная Mg и обогащенная Ca и Na, должна состоять из долеритов, спилитов и хлоритовых сланцев, ассоциация которых и наблюдается в настоящее время в ультраосновных породах. Гипотеза объясняет также нахождение массивов ультраосновных пород только в молодых цепях и ряд других геохим. процессов. Л. Афанасьева

51040. Некоторые вопросы генезиса порфировых пород Восточного Забайкалья. Бородаевская М. Б., Шмидт А. И., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 3, 358—372

Выделения калиевого полевого шпата гигантопорфировых пород Восточного Забайкалья тождественны калишпату овоидов рапакиви, что говорит об их одинаковом происхождении. Крупные выделения полевого шпата образуются кристаллобластич. путем в ксенолитах основных пород в ходе р-ций с расплавом кислого состава. Характерно наличие вкрапленников, «неравновесных» по отношению к составу вмещающего их базиса и окруженных реакционными каймами. Встречаются также крупные зерна кварца, плагиоклаз, амфибол, биотит. Валовой хим. состав пород базиса меняется от нормального гранитного до близкого кварцевым габбро и лампрофирам (в %): SiO_2 70,38—55,60; TiO_2 0,25—0,63; Al_2O_3 13,85—15.98; Fe_2O_3 0,95—2,97; MnO 0,02—0,13; MgO 1,21—7,33; CaO 2,01—5,72; Na_2O 2,62—3,63; K_2O 2,91—5,78; H_2O+ 0,20—2,54; P_2O_5 0,01—0,18. Ю. Шуколюков

51041. К изучению гранитных пегматитов Калбы. Кузнецов В. И., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, 46, 99—105

51042. Основные черты геологического строения месторождений тантала и ниобия, связанных с гранитными пегматитами. Кузнецов В. И., Научн. зап. Львовск. политехн. ин-та, 1956, вып. 46, 126—134

51043. О пегматитовых минералах, найденных в юго-западном районе Японии. I. Геологическое изучение преимущественно островной части района. Умэгаки, Соэда, Фукуяма (Über die pegmatitische Mineralien, die in südwestlichen Gegenden von Japan gefunden worden sind. Nr. 1. Die in Beziehung insbesondere auf ein'ge Inseln stehende, geologische Untersuchung. Umegaki Yoshiharu, Soeda Akira, Fukuyama Yoshiro), J. Sci. Hiroshima Univ., 1954, C1, № 2, 67—78 (нем.)

Между префектурами Хиросима и Эхиме на островах Срединного моря развиты палеозойские метаморфич. породы, прорванные двумя типами интрузий: древними роговообманково-биотитовыми гранитами и молодыми биотитовыми гранитами. С теми и другими связаны пегматитовые жилы, главным отличием которых является ортитоносность древних пегматитов. Хим. состав ортита (в %): SiO_2 62,14, Al_2O_3 6,39, Fe_2O_3 21,19, TiO_2 0.63, ZrO_2 следы, TR_2O_3 1.93, ThO_2 0,15. U_3O_8 0,28, CaO 2,49, MgO 0,35, K_2O 1,28, Na_2O 0,70, сумма 97,53. Предполагается, что присутствие ортита может указывать, таким образом, на относительный возраст гранитов данного района. Примечание редактора. В оригинале статьи вместо TR_2O_3 написано R_2O_3. Г. Воробьев

51044. Возможное происхождение платины в кварцевых жилах. Альбов М. Н., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 2, 212—215

Критически рассмотрены описанные в литературе сведения о находках платины и осмистого иридия в кварцево-сульфидных жилах и их окисленных зонах. Все эти находки приурочены к районам распространения платиноносных гипербазитов, и платина обнаружена обычно лишь хим. путем в рудах из близповерхностных частей жил. Автор считает, что зерна платины могли проникать в верхние разрушенные части жил механич. путем из аллювиальных отложений и платина, следовательно, генетически не связана с жилами. Самородная платина в кварцевых жилах достоверно установлена лишь на месторождении Вотерберг в Южной Африке, где гидротермальные р-ры, по-видимому, обогащались Pt при прохождении через нориты Бушвельдского комплекса. В. Александров

51045. Главнейшие типы свинцово-цинковых месторождений. Вольфсон Ф. И., Сов. геология, сб. 53, 1956, 152—169

Автор выделяет 10 типов Pb — Zn месторождений: 1) галенит — сфалерит — полевошпатово — гранатовый; 2) галенит — сфалерит — турмалиновый; 3) галенит — сфалерит — скарновый; 4) галенит — сфалерит — колчеданный; 5) галенит — сфалерит — арсенопиритовый; 6) галенит — сфалерит — касситеритовый; 7) галенит-сфалеритовый с кварцем и карбонатами (иногда с баритом); 8) галенит — сфалеритовый с сульфосолями Cu и Pb; 9) галенит — барито — флюоритовый; 10) галенит — сфалерит — доломитовый. Дается краткое описание всех типов с указанием состава вмещающих пород и их изменения, формы рудных тел, отношения оруденения к массивам интрузивных пород, относительных промышленных масштабов месторождений. Г. Воробьев

51046. Аксинит некоторых месторождений Центрального Казахстана. Соловьев Ю. С., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 3, 429—433

Описаны аксиниты из двух районов в северо-западной части Чу-Балхашского пояса ультраосновных пород (Центральный Казахстан) 1. Кокчетав. Аксинитсодержащие амфиболо-карбонатные жилы залегают в

пироксено-плагиоклазовых порфиритах. Минер. состав жил: аксинит, кальцит, амфибол асбест, эпидот, хлорит, кварц и неизвестный бурый минерал. Хим. состав аксинита (в %): SiO_2, 42,79, Al_2O_3 17,12, MnO 4,87, п. п. п. 2,12, TiO_2 0,06, Fe_2O_3 0,33, MgO 1,25, B_2O_3 6,39, FeO 5,18, CaO 19,82, сумма 99,93. Ф-ла $8SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot 2{,}1Al_2O_3 \cdot 2{,}1(Fe, Mn, Mg)O \cdot 4{,}3CaO \cdot H_2O$. 2. Чу-Балхашские горы Кварцево-карбонатные жилы в порфиритах. С аксинитом ассоциируют: кварц, кальцит, хлорит, эпидот. Хим. состав (в %): SiO_2 41,82, Al_2O_3 17,36, MnO 7,03, п. п. п. 1,41, TiO_2 0,02, Fe_2O_3 0,47, MgO 0,91, B_2O_3 6,45, FeO 5,12, CaO 19,28, сумма 99,87. Ф-ла $8SiO_2 \cdot B_2O_3 \cdot 2{,}1Al_2O_3 \cdot 2{,}3(Fe, Mn, Mg)O \cdot 4{,}2CaO \cdot H_2O$. В соответствии с делением аксинитов на мангано-, ферро-, и магнезио-разности, минерал из группы 1 является ферро-аксинитом, а минерал из группы 2 – манган-аксинитом.

Г. Воробьев

51047. **Антраксолит из Волковского месторождения на Урале. Штейнберг Д. С.**, Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, **85**, № 3, 416—418

В массиве габбро внутри кальцито-доломитовых жилок обнаружены мелкие (1—10 *мм*), выделения антраксолита. Хим. состав (в пересчете на обезвоженный при 135° материал в %): зола 0,35, летучие 3,30, C 94,3, H 2,81. Кол-во влаги 0,36%. Уд. в. 1,42 ± 0,002. Предполагается миграция углерода из ксенолита ороговикованных порфиритов и их туфов в теле массива, в котором могут быть прослойки известняков и других пород — источников углерода.

Г. Воробьев

51048. **Исправление к статье: Павлов Н. В. «О гипогенных магнетитгематитовых солитах из железорудных месторождений Ангаро-Илимского района».** Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 5, 128

К РЖХим, 1957, 15149

51049. **Об ассоциации турмалина и глаукофана. Бранш, Ропер** (Sur une association tourmaline-glaucophane. Branche Georges, Ropert Marie-Edith), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 4, 387—389

В кристаллич. сланцах о-ва Груакс (Морбиган) впервые наблюдалось совместное присутствие глаукофана и турмалина. Последний встречается в виде призматических, гексагональных кристаллов, которые почти всегда ориентированы параллельно моноклинным кристаллам глаукофана. Спектроскопич. состав парагенетич. ассоциации минералов в сланце (в %): турмалин — Be $2{,}5—0{,}5 \cdot 10^{-1}$ (1), Ni $5—1 \cdot 10^{-2}$ (2), Co, Cr, Cu, Pb $10—2 \cdot 10^{-3}$ (3), As, Sn, V, Li $< 2 \cdot 10^{-3}$ (4); глаукофан — Mn, Ti 1, Ni, Cr, V, Co 2, K 3, Pb, Cu 4; мусковит — Mg, Mn, 1, Ti, V, Ca, 2, B, Ni, Cu, 3, Pb, Co, Cr 4; рипидолит — Mn 1, Ni 2, Co, B, Ti 3, Cr, V 4; сисмондин — Ni 2, Co, B 3, Cr, V 4; эпидот — Mg, Mn, 1, Ti, K, 2, Pb 3, Cu, Cr 4; альбит — Mn, Mg 2, Pb 3; гранаты — Ti 2, Cu, V 3, Ni, Co 4; кричтонит (ильменит) — Al, Ca 1, Cr, V, 2, B, Ni, Co 3.

Л. Афанасьева

51050. **Отложения таконита в районе горы Райт, Квебек. Дуглас** (The taconite deposits in the Mount Wright Area of Quebec. Douglas George Vibert), Econ. Geol., 1956, **51**, № 3, 280—281 (англ.)

Исследуемый район представлен метаморфич. осадочными образованиями, состоящими из перемежающихся слоев кварцитов и сланцев. Кварциты содержат железные минералы и грюнерит На юге эти осадки превращены в мигматитовые гнейсы. Предложена схема хим. превращений: $Fe_3O_4 + 6H_2O \xrightarrow{\text{нагрев}} 3Fe(OH)_3 + H_2O + H$; $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$. Кол-во тепла, необходимое для проведения этой р-ции, равно 36 000 *кал/моль*. Исходя из предположения, что вода может быть в кварцитах и сланцах, а тепло обеспечивается габбро-породами, представлен расчет теплового баланса и сделан вывод о размерах гематитовых отложений в районе залегания габбро.

Р. Хмельницкий

51051. **Химия поверхностных явлений в качестве химического контроля минеральных ассоциаций. Де-Вор** (Surface chemistry as a chemical control on mineral association. DeVore George W.), J. Geol., 1956, **64**, № 1, 31—55 (англ.)

Рассмотрена геохимия зоны гипергенеза в связи с возникновением минер. ассоциаций, распределением и отношением силикатных минералов в породах. Гидратация полимеризованных поверхностей минерала ведет к понижению степени полимеризации. Степень обрыва полимеризации может быть полной (р-ция кварца и MgO с образованием оливина) или незначительной и ограниченной на поверхности минерала (образование $H_2Si_3O_7$ на кварце в водн. среде). Энергия поверхности раздела в значительной мере определяет места образования центров кристаллизации, роста кристаллов и отчасти энергию замещения, т. е. контролирует минералогич. состав и распределение минерала в породе. Поверхностная гидратация, возможно, является промежуточной стадией в обычных процессах роста кристаллов. Отношения минералов в породах рассматриваются как условия термодинамич. равновесия, так же важного для ассоциации минералов, как и обычное термодинамич. равновесие для отдельного минерала.

А. Чемоданов

51052. **Типы распределения рассеянных содержаний элементов в отложениях гумидных зон. Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А.**, Геохимия, 1956, № 6, 25—32

В различных осадочных толщах СССР изучалось распределение содержаний следующих 15 элементов: Fe, Mn, P, C органич., V, Cr, Ni, Co, Cu, Ba, Sr, Pb, Zn, Be, Ga. Выявлено 3 типа распределения названных элементов. 1-й тип приурочен к угленосным толщам Караганды, где содержание элементов характеризуется большой пестротой. 2-й тип — угленосные формации Донецкого бассейна с однообразным согласованным распределением всех 15 элементов; миним. содержание Fe, Mn, P, C органич., V, Cu и др. наблюдается в песчаниках, более высокое — в алевролитах, максим.— в аргиллитах; в мергелях содержание элементов падает, в известняках — достигает максимума, 3-й тип — толщи Второго Баку; в ряду от песчаников к алевролитам и аргиллитам содержание элементов непрерывно растет, быстрее, чем в Донбасском типе. По направлению к известнякам конц-ия большинства элементов падает, но у 4 наиболее подвижных (Mn, P, Cu, Sr) в зоне осадкообразования продолжает расти, достигая максимума то в мергелях, то в глинистых известняках, то в чистых карбонатных породах.

М. Коф

51053. **О магнезиальном калините из Шорсу. Винниченко Н. Т.**, Зап. Узбекист. отд. Всес. минералог. о-ва, 1956, вып. 10, 41—44

Наряду с новым минералом шорсуитом (РЖХим, 1956, 32253) в зоне окисления серной залежи (квасцовая шляпа) автор описал новую — магнезиальную разновидность калинита. Хим. состав (в %): Al_2O_3 10,17; Fe_2O_3 0,63; MgO 1,45; $K_2O + Na_2O$ 8,20; SO_3 34,12; H_2O 42,30; SiO_2 3,40; сумма 100,27; CaO и FeO не обнаружены. Спектральный анализ дополнительно открыл: B, P, Cr, Ba, Ti, Sr, Cu, Be. Ф-ла $(Mg, K_2, Na_2)(Al, Fe)_2(SO_4)_4 \cdot 23{,}3H_2O$. Определены простейшие физ. свойства, получены термич. кривые и рентгенограмма.

Г. Воробьев

51054. **Новые местонахождения ванадиевых минералов (моттрамита, деклуазита и ванадинита) в районе Колдбек, Камберленд. Кингсбери, Хартли** (New occurrences of vanadium minerals (mottramite, descloizite, and vanadinite) in the Caldbeck area of Cumberland. Kingsbury Arthur W. G., Hartley J.), Mineral Mag., 1956, **31**, № 235, 289—295 (англ.)

Описаны три пункта нахождения ванадиевых минералов в зоне окисления сульфидных жил: главная часть Брэнди-Гилл, Каррок-Фелл (моттрамит, деклуазит и ванадинит), Грейнсгилл близ Брэнди-Гилл (ванадинит), баритовый рудник Потс-Гилл (ванадинит), Нетерроу-Бра̀у (моттрамит). Приведены рентгенограммы описанных минералов. Г. Воробьев

51055. Осадочные железные руды Баррандиена. I. Рудный округ Здице. Свобода, Прантль (Sedimentární železné rudy Barrandienu. I. Rudni revir Zdice. Svoboda Josef, Prantl Ferdinand. Geotechnica, 1955, № 19, 107 s., il.) (чеш.; рез. русск., нем.)

Изучены железные руды в отложениях ордовика (Средняя Чехия). Рудные горизонты сложены сидеритом, фосфоритом и частью пиритом с примесью глинистого материала, наибольшая мощность соответствует береговой зоне бассейна отложения руды. Руда нижних частей залежей содержит примесь кластич. материала и прослои песчанистых сланцев. Генезис оолитовых Fe руд автор связывает с подводными излияниями диабазов, принос Fe гидротермальным путем или в виде газовых подводных выделений. Допускается возможность мобилизации Fe в процессе гальмиролиза пирокластич. диабазового материала. С. И. Б.

51056. К вопросу об условиях образования осадков Девонского бассейна северо-западной части Русской платформы по некоторым геохимическим показателям. Казмина Т. И. Маймин З. Л., Петрова Ю. Н., Тр. Всес. нефт. н.-и. геологоразвед. ин-та, 1956, вып. 95, 497—510

Для изучения условий образования девонских отложений были проведены комплексные геохим. исследования (определение водорастворимых хлоридов, состава карбонатов, различных форм Fe и S) по Пестовской скважине и ряд данных сопоставлен с р-ном Волго-Уральского свода. Содержание Cl^- в районе Пестово указывает на постепенное опреснение осадков среднефранского яруса по сравнению с живетским: Cl^- (в %) 0,46 для алевритов D_2^{jjv} и 0,03—0,15 для известняков и глин D_3/r_2. Отмечено высокое содержание карбонатов в наровских и тарусских слоях (до 39% нерастворимого остатка) и их преимущественно доломитовый состав. Абс. содержание сульфатной и сульфидной форм S очень мало (0,02—0,69); карбонатное железо (0,26—1,45) всегда превышает пиритное. Данные по S и Fe свидетельствуют об окислительных условиях первоначального осадкообразования и о слабо восстановительных — в стадию диагенеза. Медианное значение органич. в-ва $\leqslant$0,1, в то время как для Волго-Уральского свода оно достигает 0,4. Содержание битума в 10—15 раз ниже, чем для района Волго-Уральского свода, причем преобладающими являются метаново-нафтеновые компоненты. Л. Флерова

51057. К геохимии терригенных девонских отложений юго-востока Татарии. Родионова К. Ф., Подольская Е. В., Володченкова А. И., Тр. Всес. нефтегаз. н.и. ин-та, 1956, вып. 9, 164—204

Изучен хим. состав пород кыновского, пашийского и верхнеживетского возраста по шести разрезам юго-восточной Татарии. Определено содержание в породах (80 проб) С, органич. в-ва, серы пиритной, сульфитной и элементарной, Fe закисного, окисного и пиритного. В 2%-ных HCl-вытяжках определено содержание SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, MnO, CaO, MgO, P_2O_5, SO_3, CO_2, С, нерастворимый остаток. На основании полученных данных сделаны следующие выводы: соленость живетского и кыновского морей на всей изученной территории приближалась к нормальной, а пашийское море было опресненным. Периодич. накопление в породах повышенных кол-в Fe, Ni и V указывает на существование крупной ритмичности в осадкообразовании, особенно резко выраженной в живетских отложениях по сильной фациальной изменчивости. Отмечено существование более мелких колебательных движений, в разных районах происходивших неоднозначно. При формировании пашийской толщи юго-восточной Татарии преобладающая обстановка была слабо восстановительной, иногда менялась на окислительную. Повышенное кол-во пиритного Fe указывает на анаэробное окисление вторичных битумов. М. Яншина

51058. К петрографии осадочных пород истоков рек Тертер и Тутхун. Мамедов А. И. Тр. Респ. науч. конференции по развитию и освоению курорта Истису. 1952. Баку, АН АзербССР, 1955, 62—71

Изучены осадочные породы в районе выходов минер. источников Истису. Приведены хим. анализы мергелей, песчаников, песчанистых известняков и известковистых аргиллитов. М. Яншина

51059. Влияние органического вещества при дифференциальном термическом анализе глин. Сильверберг (Influence of organic matter on differential thermal analysis of clays. Silfverberg Lennart. Proc. Roy. Swed. Geotechn. Inst., 1955, № 11, 37 pp.) (англ.)

Влияние органич. в-в при дифференциальном термич. анализе глин обнаружено в интервале т-р 200—850°. Появляющийся вследствие окисления органич. в-в большой экзотермич. эффект может затушевать более слабые тепловые эффекты минер. в-в и исказить картину анализа. Предварительное нагревание образца или обработка его хим. в-вами (H_2O_2 или ацетилбромидом; последний действует сильнее) устраняет в основном только низкотемпературный экзотермич. эффект органич. в-в. На этом основании был сделан вывод, что высокотемпературный эффект обусловлен трудно-окисляемыми органич. в-вами, которые не разрушаются при нагревании и хим. обработке. Ю. Трусов

51060. Использование насыщения пиперидином для идентификации глинистых минералов методом дифференциального термического анализа. Картью (Use of piperidine saturation in the identification of clay minerals by differential thermal analysis. Carthew A. R.), Soil Sci., 1955, 80, № 5, 337—347 (англ.)

Показано, что после насыщения 0,5 н. р-ром пиперидинацетата пики монтмориллонита, нонтронита и иллита на термограмме различаются по интенсивности и т-ре; это дает возможность идентифицировать указанные минералы. Различия обусловлены сгоранием сначала водорода, а затем углерода, входящих в состав пиперидина, и зависят от положения адсорбированных частиц в минерале (во внешних или внутренних слоях). Площадь пика пропорциональна кол-ву адсорбированного пиперидина и, следовательно, катионообменной способности минерала и может служить для оценки последней. Ю. Трусов

51061. Петрографическое изучение глинистых минералов. Грим (Petrographic study of clay materials. Grim Ralph E.), Bull. Div. Mines. Dept. Natur. Resources State Calif., 1955, № 169, 101—104 (англ.)

Автор считает, что по оптич. свойствам в препаратах из ориентированных частиц можно достоверно диагносцировать глинистые минералы. Приведена таблица оптич. констант 20 глинистых минералов, и даны их краткие диагностич. признаки. В. Кудряшова

51062. Соотношение между химическим составом и физическими свойствами доломита. Цзень Э-ань (Correlation of chemical composition and physical properties of dolomite. Zen E-An), Amer. J. Sci., 1956, 254, № 1, 51—60 (англ.)

Ур-ния, связывающие хим. состав почти чистого до-

ломита с его показателем преломления и межплоскостными расстояниями, соответствующими скалыванию по ромбу, получены методом наименьших квадратов. Расчеты согласуются с экспериментом. На основе урний рассчитаны уд. мол. объемы некоторых компонентов доломита и установлено, что они отличаются от мол. объемов чистых карбонатов. Эти данные показывают, что состав сосуществующих кальцит-доломитовых пар сильно зависит от давления. Изучение подобных пар может дать сведения о т-ре и давлении при их кристаллизации, это поможет изучению метаморфизма горных пород. Ю. Трусов

51063. **К изучению рассеянного органического вещества и углей нижне-карбоновых отложений Русской платформы. Родионова К. Ф., Канакина М. А.**, Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 2, 287—290

Проведено битуминологич. исследование 33 образцов кернов из сталиногорского и тульского горизонтов Второго Баку и юго-западного крыла Московской синеклизы, а также 4 образцов углей, встреченных в разрезе. Содержание углеводородов (в % на органич. в-во): в первых 0,0048—5,15, во вторых 0,0186—0,112. Получение из углей жидких углеводородов является подтверждением высказанных воззрений о возможности образования нефти из органич. в-ва континентальных отложений в известных условиях.

Р. Хмельницкий

51064. **Токийское месторождение газа. Исивада** (東京ガス田·石和田靖章), 石油技術協會誌, Сэкию гидзюцу кёкайси, J. Japan Assoc. Petrol. Technologists, 1956, **21**, № 4, 132—142 (японск.; рез. англ.)

Газ изученного месторождения приурочен к песчаным толщам верхнего плиоцена и связан с пленочной водой. Установлено, что пленочная вода является реликтовой морской с содержанием Cl 6,7—14,3 *г/л*; остальные компоненты (в *мг/л*): J^- 13,0—25,0; Br^- ~ 82,0; HCO_3^- 800—1400; CO_2 10—20; NH_4^+ 80—140; Ca^{2+} 85—215; Mg^{2+} 110—275; Fe^{2+} 4,0; окисляемость 100 ± 10; при содержании $Cl^- < 5$ *г/л* растворимость газа уменьшается. При содержании $Cl^- < 3$ *г/л* в воде присутствуют в большом кол-ве гуминовые кислоты. Газ состоит преимущественно из метана (97—98%) и небольшого кол-ва N и CO_2. Производительность газа невелика — в пределах 100—1000 $м^3$ в день. Флерова

51065. **Классификация природных газов по признакам, диагностирующим их происхождение. 1. Газы гипергенного типа. Флоренский К. П.**, Геохимия, 1956, № 8, 55—64 (рез. англ.)

Предложена схема и таблицы со сводкой наиболее характерных свойств природных газов гипергенного типа, позволяющих отличать их друг от друга по условиям образования. В основу таблиц положено соотношение микрокомпонентов, всегда присутствующих в газовых смесях. Р. Хмельницкий

51066. **Новое месторождение кайнозита в Швейцарских Альпах. Паркер, Кервен** (Ein neues Vorkommen von Kainosit in den Schwiezer Alpen. Parker Robert L., Quervain Francis de), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **36**, № 2, 604—606 (нем.)

51067. **Теория равновесия и передвижения почвенной влаги при различной степени увлажнения. Дерягин Б. В., Мельникова М. К., Нерпин С. В.** В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 1-я комис. Физика почв. М., 1956, 101—109 (русск.), 110—116 (англ.)

51068. **Водный режим почв и его типы. Роде А. А.** В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 1-я комис. Физика почв. М., 1956, 77—81 (русс.) 82—100 (франц.)

51069. **Категории и формы почвенной влаги и водные свойства почв. Роде А. А.** В сб.: Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 1-я комис. Физика почв. М., 1956, 53—68 (русск.); 69—76 (франц.)

51070. **Экспериментальное исследование передвижения воды в почве под влиянием градиентов концентрации растворенных веществ, температуры и влажности. Дерягин Б. В., Мельникова М. К.** В сб. Докл. 6-му Междунар. конгрессу почвоведов. 1-я комис. Физика почв. М., 1956, 117—127 (русск.); 128—136 (англ.)

51071. **Почвообразующая и геохимическая роль элементов минерального питания растений. Ковда В. А.** В сб.: Докл. VI Междунар. конгрессу почвоведов. 5-я комис. Классификация почв. М., 1956, 57—72 (русск.); 73—79 (франц.)

На основании исследований, проведенных советскими учеными, показано, что биологич. круговорот минер. в-в в сочетании с другими факторами почвообразования, особенно с направлением развития рельефа и типа водн. режима местности, играет определяющую роль в современных почвообразующих процессах. В результате этого круговорота происходит синтез вторичных почвенных минералов, являющихся важнейшими элементами минер. корневого питания растений. Библ. 76 назв. Р. Хмельницкий

51072. **Распределение бора в природных водах. Муто** (Distribution of boron in natural waters. Muto Satoru), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 532—536 (англ.)

Содержание B в дождевой воде и свежем снегу в районе Кирю равно 0,1 *мг/л*, B : Cl = 0,04. В образцах дождевой воды, собранных в разное время от начала дождя, содержание B остается неизменным, B : Cl с течением времени повышается. Под влиянием биологич. и геологич. факторов содержание B в районе Кирю равно 0,2 *мг/л*, B : Cl = 1,31. В воде минер. и горячих источников содержание B равно соответственно 123,3 и 6,55 *мг/л*, B : Cl соответственно 0,0105 и 0,0196; под воздействием этих вод вода рек Окурасава и Агацума содержит B 1,97 *мг/л* и имеет B : Cl 0,02. В воде реки Ватарасэ, загрязняемой бытовыми стоками, содержание B 0,197 *мг/л* и B : Cl 0,02. Главная река Тонэ, принимающая все вышеупомянутые реки, содержит B 0,345 *мг/л* и имеет B : Cl 0,06. В. Коншин

51073. **Некоторые закономерности в распределении минеральных источников Забайкалья. Степанов В. М.**, Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1956, сб. 14, 54—59

51074. **Перспективы использования минеральных вод Дарыдагского месторождения. Аскеров А. Г.**, Элмиәсәрләр Азәрб. унив., Уч. зап. Азерб. ун-та, 1956, № 3, 27—39 (рез. азерб.)

Исследовано 17 источников (И) Дарыдагских минер. вод (МВ) в Азербайджане, в 8 *км* к северу от г. Джульфа. Дебит И 1600—150 000 *л* в сутки, т-ра 17—25°, минерализация (М) воды 13—18 *г/л*. Воды И относятся к группе углекислых, однако высокое содержание As, а также присутствие Li, B, Fe и др. позволяет рассматривать И как особый тип МВ. По хим. составу И относятся к типу углекисло-мышьяковисто-железисто-хлоридно-гидрокарбонатно-натриевых. Наиболее распространены в них ионы Na^+, Cl^- и HCO_3^-, а Ca^{2+}, Mg^{2+} и SO_4^{2-} — в небольших кол-вах. Высокая М при наличии тяжелых металлов и мышьяковистых соединений (15—23 *мг/л* As), а также большое кол-во CO_2 (один из существенных факторов формирования хим. состава) обусловлены спецификой генезиса этих вод (по генезису МВ Дарыдага относится к метаморфизованным). Солевой состав МВ по данным за 10 лет остался почти неизменным, но кол-во CO_2 уменьшается (видимо, за счет выделения CO_2 из устьев 32 открытых скважин). МВ Дарыдага по благоприятному хим. составу, большому дебиту и содержанию As превосходят все осталь-

ные И в СССР и за границей; И пригодны для питья.
М. Глебова

51075. **Газовая фаза минеральных источников курортного района Истису. Зайцева А. Г.**, Тр. Респ. науч. конференции по развитию и освоению курорта Истису. 1952. Баку, АН АзербССР, 1955, 101—107

В источниках Истису растворенный газ содержит только CO_2 в кол-вах 205—1025 *мл/л*; в зависимости от т-ры кол-во свободного газа (CO_2) колеблется в пределах 11—3700 *мл*. Содержание газа увеличивается с глубиной. Баланс газа не соответствует росту баланса воды; это объясняется тем, что источники, полученные бурением, выводят воду с большой глубины, сохраняющей свой газ. М. Яншина

51076. **Сутинский термальный источник. Геохимическое изучение. Миходич, Мирник** (Termalno vrelo Sutinskih toplica geokemijska studija. Miholić S., Mirnik K.), Croat. chem. acta, 1956, 28, **№ 3**, 163—166 (сербо-хорв.; рез. англ.)

В Словакии и на северо-западе Кроатии проходят две параллельных зоны тектонич. нарушений, к которым приурочены выходы термальных источников. Водоносным горизонтом являются доломиты среднего триаса. Несколько источников связано с конгломератами и песчаниками карбона. Т-ра воды 22,8—35,9°, радиоактивность (в ед. махе) 0,563—11,24; более радиоактивны источники карбона (9,87—11,24). Подробный анализ Сутинского источника показал небольшую минерализацию (в *мг/кг*) 455,0; Na 11,92, K, 2,993, Ca 54.94, Mg 28.91, Sr 1,842, Ba 0,0909, Mn 0,0017, Zn 0,0132, Pb 0,0205, Cu 0,0058, Ni 0,0174, Cl− 3,069, SO_4^{2-} 35,0, HCO_3^- 301,6. Радиоактивность 1,296 ед. махе. Повышенное кол-во Ni (0,006%) подтверждает высказанное ранее предположение о существовании в этом районе докембрийских пород. Л. Флерова

51077. **Физико-химические исследования минеральных вод Истису. Кедрова В. Т.** Тр. Респ. науч. конференции по развитию и освоению курорта Истису. 1952. Баку, АН АзербССР, 1955, 97—100

Определены pH и окислительно-восстановительный потенциал (*Eh*) воды источников Истису. Выявлена слабая забуференность, отмечены резкие сдвиги pH и *Eh* в разных условиях режима; *Eh* в отдельных источниках колеблется в пределах 115—289 *мв*, изменяется и карбонатное равновесие. М. Яншина

51078. **Новые данные по изучению месторождений Истису и перспективы развития курортов в Кельбаджарском районе. Кашкай М. А.** Тр. Респ. науч. конференции по развитию и освоению курорта Истису. 1952. Баку, АН Азерб.ССР, 1955, 24—42

Приведены результаты подробного изучения минер. вод, в основном вновь пробуренных источников. Т-ра воды 23—60°, pH 6,68—7,8, SO_2 60—150 *мл/г*. Сухой остаток 3,5—6,3 *г/л*. Тип воды гидрокарбонатно-сульфатно-хлоридный, натриево-кальциевый. Спектроскопически определено наличие в водах Li, Sr, Be, Mn, следы Ti. Хим. определено содержание $HASO_4$ 2,84 *мг/л* HPO_3 0,42 *мг/л*. Минер. воды Истису расположены в области распространения четвертичных лав, (разгрузка происходит по трещинам из грандиоритов) метаморфизованной туфогенной толщи и циркулируют по осадочным породам. М. Яншина

51079. **Определение микроэлементов в воде источников курорта Цхалтубо. Сообщение 1. Определение йода, брома, бора. Цагарели К. К., Шихашвили Т. Г.** Сб. тр. Цхалтубск. фил. Н-и. ин-та курортол. и физиотерапии, 1956, **1—2**, 69—73

Изучено содержание микроэлементов (МЭ): J, Br и B в 8 источниках (И). В воде семи И: № 1, 2, 3, 5, 6, 7, и «источника Красоты» — содержится (в *мг/л*): J 0,009—0,01; Br 0,34—036; B (в виде BO^-) 0,4—0,37. В воде И Кучис-Цхали содержание МЭ заметно занижено в среднем (в *мг/л*): J 0,0087; Br 0,27 и B (в виде BO_2^-) 0,339. Установлено, что соотношение содержания Cl, Br и J для вод И Цхалтубо является постоянным ($Cl : Br : J = 1 : 3,5 \cdot 10^{-3} : 10^{4-}$), в том числе и для И «Кучис-Цхали», несмотря на меньшее содержание галлоидов в нем. Это подтверждает предположение, что пониженная т-ра и минерализация этого И вызвана подмешиванием к минер. воде поверхностных пресных вод. Колич. содержание J, Br и B в воде И постоянно и не зависит от времени года, дебита воды и метеорологич. условий. Л. Матвеева

51080. **Генетические типы трещинных вод Украинского кристаллического щита. Бабинец А. Е.** (Генетичні типи тріщинных вод Українського кристалічного щита. Бабинець А. Є.), Доповіді АН УРСР, 1956, № 5, 489—491 (укр.; рез. русс.)

В пределах Украинского щита выделяется 4 генетич. типа подземных вод. 1. В северной части — пресные гидрокарбонатные воды минерализация (М) в *г/л*: 0,5 в Полесье и 0,6—1,0 в Лесостепи. Воды содержат 2—6% растворенного газа (РГ), его состав (в %): N_2 70—88, CO_2 8—20, O_2 8—12. 2. В южной части — сульфатные, М 5 *г/л*. Кол-во РГ 2,5—4,0%, в том числе N_2 80—90, O_2 8—20, CO_2 2—3; в Приазовье выявлен также CH_4. 3. Криворожская синклиналь содержит соленые воды, М 72—81; воды содержат также (в *мг/л*): Br 126—147; J 0,3—1,0, РГ 1—2%, в том числе N_2 88—70, CO_2 3—12, O_2 8—12, He 0,16—1,43. Наличие He указывает на древнее морское происхождение этих вод. 4. Углекислые воды вскрыты двумя скважинами: м. Хмельники Винницкой области и м. Мироновка Киевской области. Воды м. Хмельника, применяемые для лечебных целей, гидрокарбонатно-хлоридно-кальциевые, М 5,0 и Br 0,007 *мг/л*, J 0,048 *мг/л*; > 20% РГ — главным образом CO_2 (700—800 *мг/л*). Воды м. Мироновки гидрокарбонатно-магниево-кальциевые, М 2,5; содержат CO_2 (200 *мг/л*). Высокое содержание CO_2 в водах м. Хмельника объясняется глубинным происхождением и реактивным распадом, который разрушает органич. соединения. М. Коф

51081. **Геология и запасы подземных вод бассейна Верхней Найобрэра штаты Небраска и Уайоминг. Брэдли. Химический состав подземных вод. Рейнуотер** (Geology and ground-water resources of the upper Niobrara River basin, Nebraska and Wyoming. Bradley Edward. Chemical quality of the ground water. Rainwater F. H. Geol. Survey Water-Supply Paper, 1956, № 1368, IV, 70 pp., ill., maps) (англ.)

Гидрогеологич. характеристика бассейна и данные хим. состава пресных вод четвертичных и третичных отложений, среднее содержание в (*мг/л*): SiO_2 46—63, Fe 0,01—1,69, Ca 23—73, Mg, 2,2, Na 4—24, K 3,5—15, HCO_3^- 70—275, CO_3 0—6,0, SO_4 1,0—3,2, Cl 1,0—16,0, F 0,2—1,3, NO_3 0,6—50,0, B 0,00—0,08, сумма солей 180—386, pH 7,52—8,3. Большое кол-во содовых озер в бассейне объясняется питанием глубокими водами из закрытых частей бассейна. М. Яншина

51082. **Химическое изучение превращения веществ в озерах. Танака** (Étude chimique sur le métabolisme minéral dans les lacs. Tanaka Motoharu), J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1953, 1, № 2, 119—134 (франц.)

На ряде озер Японии изучалось вертикальное распределение, сезонные изменения и превращения Fe, Mn P, Si, Al и минер. производных N. Особенно детально изучались придонные слои озер, где также производились определения йодопотребления растворенного O_2. В. Красинцева

51083. Изучение с помощью меченых атомов круговорота фосфора в озерной воде. Риглер (A tracer study of the phosphorus cycle in lake water. Rigler F. H.), Ecology, 1956, **37**, № 3, 550—562 (англ.)

Радиоактивный фосфор P^{32} вносился в поверхностную воду небольшого болотного озера Туссен, расположенного близ р. Чок в провинции Онтарио (Канада). Через 4 недели 77% прибавленного P^{32} исчезало из воды и планктона, причем стоком из озера удалилось только 2%, в ил перешло 3%; по-видимому, имеется обмен P между водой эпилимниона и организмами литорали. Время оборота P в эпилимнионе на этот обмен равно 3,5 дням. По лабор. опытам в течение 20 мин. поглощается планктоном свыше 95% прибавленного P^{32}. Время оборота неорганич. P для поверхностной воды оз. Туссен равно 4,5 мин. В двух небольших олиготрофных озерах Уазо и Маскинонже время оборота P равно соответственно 3,6 и 26 мин. Кол-во P^{32}, потребленного в опытах бактериями, в 2—3 раза больше потребленного фитопланктоном. В. Коншин

51084. Об образовании меромиктических состояний в озере, питаемом ключами и имеющем глубину до трех метров. Рутнер (Über die Entstehung meromiktischer Zustände in einem kaum drei Meter tiefen Quellsee. Ruttner Franz), Publs. Union internat. sci. biol., 1955, **B**, № 19, 265—280; Mem. Ist. Ital. Idrobiol., 1955, Suppl., 8, 265—280 (нем.)

Осенью 1951 и 1953 г. в небольшом (площадь 2,5 *га*; объем 14 тыс. $м^3$, глубина ~ 3 *м*) Среднем Лунцском озере, питаемом холодными ключами (т-ра воды озера 6—7°), наблюдалась резкая хим. стратификация: ниже 1 *м* от поверхности минерализация (по электропроводности) возрастала вдвое, содержание O_2 резко снижалось (в 1953 г. до 0,5 *мг/л*), вода становилась слегка мутной с гнилостным запахом и в ней обнаруживалось большое кол-во серобактерий, ряд других сопутствующих бактерий и некоторые фотосинтезирующие водоросли; распределение т-ры дихотомическое, с небольшой разницей (до 1,1°) между слоями. С течением времени стратификация становилась менее выраженной. Автор объясняет возникновение меромиктич. состояния преобладанием в осеннее время процессов разложения над фотосинтезом, в результате чего появляется агрессивная CO_2, растворяющая осевший $CaCO_3$. Образовавшийся $Ca(HCO_3)_2$ увеличивает минерализацию воды, которая, как более плотная, стекает в более глубокие места и создает стратификацию, прекращающую перемешивание воды и поступление O_2 из верхних слоев; в этих условиях H_2S проникает из отложений в воду. Весной потребление CO_2 за счет фотосинтеза вызывает вновь выпадение $CaCO_3$ в осадок и уменьшение минерализации нижних слов, в результате чего прекращается меромиктич. состояние. В. Коншин

51085. Геохимическое изучение рек. 6. Химический состав воды реки Канна. Ивасаки, Нитта 河川の地球化學的研究. 第 6 報. 神流川の河川水の化學組成. 岩崎岩次, 新田正), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure chem. Sec., 1956, **77**, № 9, 1347—1361 (японск.)

С июля 1954 г. по май 1955 г. изучались изменения хим. состава воды горной реки Канна (в верховьях реки Тонэ) в зависимости от уровня и кол-ва воды, погоды, времени года, состава пород, грунтовых вод. Проведено сравнение с такими же данными для ряда других рек. В июле в воде содержалось в *мг/л*: Cl^- 1,5—3,2; Na^+ 2,7—3,7; SiO_2 13,9—16,9; SO_4^{2-} 5,5—7,4, Ca^{2+} 15,9—17,1; Mg^{2+} 2,7—3,4; K^+ 0,5—1,0. Во время паводка, вызванного тайфуном, содержание Cl^- уменьшилось до 1,3. После паводка содержание Ca^{2+} (18—20) и Mg^{2+} (3,6—4,3) увеличилось. С увеличением кол-ва протекающей воды электропроводность уменьшилась соответственно увеличению содержания растворенных хим. компонентов. Вынос в *г/сек* составлял во время паводка 710, после спада паводка, несмотря на увеличение конц-ии Cl^-, 30, а в засушливое время 15. В засушливый период (январь — февраль) конц-ия SiO_2 уменьшалась до 7,9—9,7 *мг/л*, а конц-ия Cl^-, SO_4^{2-}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ увеличилась. Часть 5 см. РЖХим, 1957, 30432. Л. Левин

51086. Ионный состав вод Амура и Зеи. Дуцына Е. Г., Тр. Благовещен. гос. мед. ин-та, 1956, 2, 184—187

Ионный состав вод Амура и Зеи претерпевает некоторые изменения в течение года. Кол-во Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- и HCO_3 увеличивается зимой и уменьшается летом. Так, содержание Ca^{2+} в воде Амура в феврале 22,1 *мг/л*, а в июне 12,5 *мг/л*. Кол-во растворенного O_2 является наибольшим весной. Кол-во свободной CO_2 и кремнекислоты уменьшается летом и увеличивается зимой. Весовые кол-ва ионов в воде Зеи соответственно меньше, чем в воде Амура: в январе 1955 г. кол-во Ca^{2+} в воде Амура составило 25,5 *мг/л*, а в воде реки Зеи 14,5 *мг/л*. Воды исследованных рек относятся к гидрокарбонатному типу с малой минерализацией — до 100 *мг/л*. (Резюме автора)

51087. Гидрохимические особенности среднего течения реки Припяти и ее притоков. Сивко Т. Н. В сб.: Тр. Комплекс. экспедиции по изуч. водоемов Полесья. Минск, Белорус. ун-т, 1956, 55—68

Экспедиционное обследование водоемов производилось в июле 1953 г. Воды Припяти от Пинска до Мозыря относятся к гидрокарбонатно-кальциевому типу; плотный остаток (306—210 *мг/л*), щелочность (щел.) (4,4—3 *мг/экв/л*). Ca^{2+} (71—37 *мг/л*) снижаются вниз по течению. Цветность (Ц) (40—150°), перманганатная (18,7—26 *мг* O_2/*л*) и бихроматная (29,6—42,2 *мг* O_2/*л*) окисляемость (ОК) вниз по течению увеличиваются. $БПК_5$ 1—3,2 *мг* O_2/*л*. В крупных левых притоках плотного остатка 136—300 *мг/л*. По Ц и ОК эти притоки разбиваются на реки с низкой ОК (5—13 *мг* O_2/*л*) и Ц ($< 80°$), реки с ОК 13—30 *мг* O_2/*л* и Ц $\sim 100°$ и реки с ОК 40—50 *мг* O_2/*л* и Ц $> 100°$. Для устьевых участков правых притоков Стырь и Горынь характерны повышенные: минерализация (плотный остаток 240—336 *мг/л*), щелочность (4—5 *мг-экв/л*), содержание Ca^{2+} (61—84 *мг/л*) и малые: ОК (11—18 *мг* O_2/*л*), Ц (60—70°); в реках Ствига, Уборть наблюдается обогащение органич. в-вами (ОК 48—50 *мг* O_2/*л*, Ц $> 200°$) и малая минерализация (плотный остаток 132—143 *мг/л*), щелочность (1—1,4 *мг-экв/л*) и содержание Ca^{2+} (15—23,5 *мг/л*). Для всех рек характерен дефицит O_2, доходящий даже днем в летний период до 40—60%; содержание в *мг/л*: Cl 2—9 с резким увеличением до 30 в местах выклинивания девонских вод; Fe до 5—7. Летом NO_2 и NO_3 отсутствуют, аммиачного N 0,03—0,4, органич. N 1,2—3,3, фосфатного P 0,02—0,03, общего P $< 0,25$. Отношение C(орг.)/N(орг.) 4—21; N(общ.)/P(общ.) в среднем 10; отношение Ц к ОК 2,2—5,8. В. Коншин

51088. Некоторые закономерности распределения и формирования грунтовых вод на Русской равнине. Семихатов А. Н., Духанина В. И., Тр. Всес. н.-и. ин-та гидрогеол. и инж. геол., 1956, сб. 14, 8—21

51089. Гидрохимическая зональность грунтовых вод в одном из оазисов Узбекистана. Кац Д. М., Докл. АН УзССР, 1956, № 10, 29—34 (рез. узб.)

На основании обработки большого кол-ва анализов выделено несколько типов хим. состава грунтовых вод, объединенных в гидрохим. зоны двух геохим. ландшафтов с учетом гидродинамич. условий. М. Коф

51090. Содержание растворенных органических веществ в воде Тунисского залива. Риччи (Taneur en matières organiques dissoutes dans le golfe de Tunis. Ricci Edmond), Bull. Stat. océanogr. Salammbo, 1956, № 53, 69—74 (франц.)

Определена восстановительная способность воды (перманганатная окисляемость в щел. среде с восстановлением избытка $KMnO_4$ при помощи оксалата) в течение осенне-зимнего периода; исследуемая вода предварительно фильтровалась через бумажный фильтр. Окисляемость колебалась в сравнительно узких пределах: 13—35 и в среднем 24 *мл* 0,01 н. $KMnO_4$ на 1 *л* воды, что соответствует 2,80—1,20 и в среднем 1,92 *мл* O_2 на 1 *л*. В среднем содержание органич. в-в вполне достаточно для поддержания жизнедеятельности моллюсков. Источником органич. в-в в воде залива являются, с одной стороны, морские организмы, с другой — органич. остатки, попадающие с побережья. Л. Афанасьева

51091. Об оценке продукции органического вещества в некоторых районах Берингова и Охотского морей. Сметанин Д. А., Тр. Ин-та океанол. АН СССР, 1956, **17**, 192—203

Работы, посвященные определению продукции органич. вещества в море по балансу биогенных элементов (БЭ) за длительный период времени, дают «урожай» органич. в-ва, так как не учитывают регенерацию БЭ в верхнем слое воды и повторное их использование фитопланктоном. Оборачиваемость питательных веществ (П. В.) в верхнем слое зависит от различных биологич. и гидрологич. особенностей вод. Поступление БЭ в период фотосинтеза (ф.-с.) в верхний продуцирующий слой путем турбулентной диффузии снизу учтено там, где оно значительно. Расчет баланса питательных солей при определении «урожайности» (Ур.) необходимо увязывать с гидрологией района исследования. Приводимые данные Ур. вод Берингова моря в *г*C/*м*² в районе «холодного пятна» на сев. запад. мелководье 50—60; в районе интенсивного взаимодействия вод на сев.-запад. 60—225; в прибрежной глубоководной части 120—150; в открытой глубоководной части 35—55, подтверждают представление о меньшей продуктивности вод открытых районов по сравнению с водами прибрежных зон. Однако различие в биомассах ф.-с. больше. По хим. данным отмечается значительный ф.-с. в открытом океане, что не подтверждает мнения биологов о пустынности вод открытого Беринг. моря. Южные открытые районы Охотского моря более урожайны (80—100 *г*C/*м*²) открытых районов Беринг. моря. Ур. обоих морей увеличивается в районах перемешивания. Хим. данные показывают резкую весеннюю вспышку ф.-с., распространяющуюся от берегов в открытое море. Для получения данных по Ур. морей необходимы неоднократные гидрохим. наблюдения в течение года. О. Шишкина

51092. Сезонные изменения содержания фосфатов и силикатов в морской воде залива Цзяочжау. Син Сюэ-и (Seasonal variations of phosphate and silicate in sea water of Chiao-Chow Bay. Shin Hsuo-yi), Шаньдун дасюэ сюэбао, J. Shantung Univ., 1953, **1**, № 3, 85—94 (кит.)

Представлены результаты анализов морской воды на станции C1 в заливе Цзяочжау (у города Цзиндао) в период с ноября 1949 г. по декабрь 1950 г. в целях выяснения сезонных изменений содержания фосфатов (P) и силикатов (Si). Описан метод, использованный в работе, и его достоверность. Добавлены сведения о сезонном изменении солености, прозрачности, сод. растворенного O_2, pH, общей щелочности и физ. свойствах морской воды внутри залива и вне его. В феврале и марте в воде имеет место сравнительно высокое сод. P. С апреля начинается постепенное уменьшение и в августе достигает минимума. В конце августа внезапно кол-во P повышается и на поверхности достигает значений февраля и марта. В сентябре содержание P вновь уменьшается, но не достигает августовского минимума. После сентября опять кол-во P повышается, таким образом, за год имеются 2 цикла. Разница между максимумом и минимумом составляет 0,36 P *мг/л*. Среднее значение всех слоев воды за сезон 0,59 P *мг/л*. Сод. Si минимально в июле. В августе оно быстро повышается и достигает максимума во второй половине августа. В поверхностном слое воды максимум Si в два раза больше зимнего повышения, а среднее значение для всех слоев летнего максимума на 25% больше зимнего. Сентябрьский минимум выше июльского. Во 2-й половине сентября начинается увеличение сод. Si и с февраля вновь уменьшение, т. е. также отмечены 2 цикла. Разница между максимумом и минимумом в поверхностной воде составляет 13,49 Si *мг/л*, а среднее значение для всех слоев за сезон равно 9,5 Si *мг/л*. Чжан Чже-ган

51093. Донные отложения в районе работ дрейфующей станции «Северный полюс-2». Белов Н. А., Лапина Н. Н., Изв. АН СССР. Сер. геол., 1956, № 7, 3—16

Изучение 30 проб из колонок грунта длиной до 75 *см* и 12 проб крупнообломочного материала позволило выяснить строение осадков в районе материкового склона и котловины Леваневского. Поверхностный слой представлен темно-коричневым глинистым илом, содержащим пелитовую фракцию от 50,3 до 61,1% на глубинах 500—3000 *м* и весьма глинистым илом с палитовой фракцией 71,7—85,2% на глубине свыше 3000 *м*. Мощность поверхностного слоя 0,4—15,5 *см*, для него характерно повышенное содержание Fe (3,65—4,76% по данным 10%-ной HCl-вытяжки) и Mn (0,21—0,96% MnO), а также наличие корненожек Североатлантич. вида. Ниже залегают глинистые илы серого цвета с незначительным содержанием Fe, Mn и отсутствием корненожек. Среди этих илов на глубинах 22—25 *см* и 40—60 *см* прослеживаются 2 слоя темно-коричневого ила, обогащенные Fe, Mn и корненожками. Наличие таких слоев отмечалось в отложениях всего Атлантического бассейна. На материковом склоне нормальный ход осадкообразования нарушается явлениями оползания. Полученные данные подтвердили выводы предыдущих экспедиций о том, что кроме современного периода продолжительностью 9—10 тысяч лет отмечены 2 более теплых и 2 более холодных периода. Отложения теплых периодов характеризуются коричневым цветом, обогащением Fe, Mn и карбонатами, обилием микрофауны атлантического типа, указывающей на доступ теплых атлантич. вод в Северный Ледовитый океан, вызвавший потепление. Отложения холодного периода характеризуются серым цветом и бедностью перечисленными элементами, что свидетельствует о сокращении доступа атлантич. вод в Полярный бассейн. Анализ крупнообломочного материала позволил предположить наличие выходов доломитовых пород на дне бассейна и подтвердить предположения о периодич. сокращении и расширении доступа атлантич. вод в Полярный бассейн. Наличие в нижних слоях осадков грубообломочного материала указывает на изменение положения береговой линии. О. Шишкина

51094. Содержание бора, брома, и йода в Ахтальлечебной грязи. Эристави Д. И., Чилингаришвили Т. П., Померанцева И. Я. (ბორის, ბრომის და იოდის შემცველობა ახტალის სამკურნალო ტალახში. ერისთავი დ. ი., ჩილინგარიშვილი თ. ი., პომერანცევა ნ. ი.), საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის შრომები, Тр. груз. политехн. ин-та, 1956, № 5, (46), 54—63 (груз.; рез. русск.)

Исследованы образцы из 11 сопок месторождения. Содержание в жидкой фазе грязи и в водн. вытяжке на 100 *г* сухой грязи (соответственно в *мг/л* и *мг*): B 84,4—133,5; 1,8—19,3; Br 29,0—57,3; 1,6—7,9; J 18,2—25,8; следы — 7,6. В жидкой фазе (среднее для 7 сопок): B/Br^{-1} 1,9—3,7; B/J^{-1} 3,9—6,1; B^{-1}/J^{-1} 1,5—2,7. Эти отношения указывают на непосредственное участие подземных вод в формировании жидкой фазы. Твердая фаза занимает бо́льший объем, чем жидкая. Содержание B в твердой и жидкой фазах соответственно: 131,9—184,7 и 84,4—169,5 *мг/л*. Суммарное содержание B (твердая фаза + жидкая) колеблется от 123,3 до 189,9 *мг/л*. Присутствие J в жидкой фазе обусловлено наличием в грязи органич. в-в; содержание Br, по-видимому, обусловлено выщелачиванием солей Br подземными водами. Часть B внесена той подземной водой, которая участвует в происхождении грязи, другая представляет собой составную часть силикатного скелета глинистой породы. Р. Хмельницкий

51095. Процессы обмена серы в придонном иле и связанные с этим проблемы. 1. Коямa, Сугавара (Sulphur metabolism in bottom muds and related problems. 1. Koyama Tadashiro, Sugawara Ken), J. Earth Sci. Nagoya Univ., 1953, **1**, № 1, 24—34 (англ.)

Процессы восстановления SO_4^{2-}, образования сульфидов Fe, $CaCO_3$ и $MgCO_3$ изучались в придонных и по́ровых водах (водах, пропитывающих илы.— *Реф.*) и илах солоноватого озера Абурагафучи, в Японии. Найдено, что 35% SO_4^{2-} морской воды, перенесенной в озеро, восстановлены до сульфидов в анаэробной среде придонной воды. Сульфиды в виде FeS осаждаются на дно. В по́ровой воде ила, несмотря на анаэробную среду, значительное кол-во SO_4^{2-} остается не восстановленной. Это объясняется, с одной стороны, тормозящим действием Mn, содержащегося в по́ровой воде, с другой — недостатком в ней Fe, являющегося антагонистом по отношению к Mn. Эксперименты показали, что максим. кол-во сульфидной серы S^{2-} 64 *мг/л* образуется из 576 *мг/л* SO_4^{2-} в присутствии 152 *мг/л* Fe и в отсутствие Mn. Миним. кол-во S^{2-} 12 *мг/л* образуется из 384 *мг/л* SO_4^{2-} в отсутствие Fe и в присутствии 110 *мг/л* Mn. Присутствие Mn в кол-ве 1 *мг/л* и при большом содержании Fe (112 *мг/л*) не оказывает тормозящего действия. Заметное действие Mn начинается при конц-ии его от 11 до 110 *мг/л*. Сульфатвосстанавливающие бактерии образуют S^{2-} не только из SO_4^{2-}, но и из свободной S и из так называемой авторами unidentified серы. Авторами получено 14 *мг/л* S^{2-} вместо теоретически следуемых из SO_4^{2-} 3,25 *мг/л*, следовательно, 11 *мг/л* получено за счет свободной S и в значительной мере органически связанной S. В процессе восстановления SO_4^{2-} осаждаются не только сульфиды Fe, но в результате повышения pH по́ровой воды — $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Повышение pH наступает как в результате редукции SO_4^{2-}, так и в силу других причин и продолжается до определенной величины порога, при котором начинается осаждение $CaCO_3$ и $MgCO_3$. Полученные данные показывают, что в результате восстановления, в по́ровых водах остается 3—20% SO_4^{2-}, 28—96% Ca и 44—66% Mg от их первоначального кол-ва в морской воде. О. Шишкина

51096. Исследования состава придонных илов в связи с циклом фосфатов в водах Малабарского побережья. Сешаппа, Джаяраман (Observations on the composition of bottom muds in relation to the phosphate cycle in the inshore waters of the Malabar Coast. Seshappa G., Jayaraman R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **B43**, № 6, 288—301 (англ.)

На 2 станциях, взятых на глубинах 4 и 19 *м*, параллельно с изучением распределения PO_4^{3-} в илах и придонных водах проводились определения т-ры, pH, содержания колл. фракции и влажности. Пробы ила отбирались на глубине ~10 *см* от поверхности дна. Консервирование проб не производилось. Регулярное обогащение вод бассейна в летние месяцы ионами PO_4^{3-}, вымываемыми из ила, сопровождается слабым понижением pH. Полученные автором данные показали, что в период муссонов благодаря интенсивному перемешиванию происходит вымывание PO_4^{3-} из илов, которое тем сильнее, чем выше проницаемость ила. В эти месяцы наблюдается обогащение придонных вод обоих станций PO_4^{3-} и падение конц-ии PO_4^{3-} в пропитывающих илы водах. Связанные и адсорбированные формы PO_4^{3-} находятся в равновесии; по мере выноса PO_4^{3-} в придонные воды новые массы адсорбируемых PO_4^{3-} переходят в пропитывающие илы воды, а затем в водн. толщу бассейна. В месяцы без муссонов проницаемость илов очень низка и в пропитывающих илы водах возникают высокие конц-ии PO_4^{3-}. Одним из возможных источников P в илах Малабарского побережья является принос мелких частиц латерита, несущих массу адсорбированных PO_4^{3-}. Обогащение происходит также в процессе распада под влиянием бактерий организмов, накапливающихся в илах в результате массовой гибели в период муссонов придонных животных. О. Шишкина

51097. Зависимость между удельным весом и объемом при концентрировании морской воды для 25° C. III. Вычисление степени концентрации и определение точки насыщения NaCl. Итикава, Фукуда (海水の恒温 (25° C) 濃縮による比重と容積との關係・第3報・濃縮率の計算及び鹽化曹達での飽和點の推定. 市川一夫, 福田増人), 日本鹽學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci., Japan, 1956, **10**, № 2, 17—22 (японск.; рез англ.)

По уд. весу морской воды, взятой весной 1940 г. на поверхности Желтого моря вблизи Ляодунского п-ва, вычислено для 25° содержание Cl^- и процентный объем на различных стадиях концентрирования морской воды до состояния насыщения NaCl. Применены следующие ф-лы, выведенные авторами ранее (Bull. Soc. Salt Science, Japan, 1952, **6**, 145—151). Для 1-й стадии (до точки насыщения воды гипсом $S = 1{,}0640$, $Cl^- = 5{,}1612$) $S_1 = 0{,}997968 + 0{,}012794 \cdot Cl_1$ и $C_1 = 172{,}21/(78{,}16041 \cdot S_1 - 78{,}00159)$. Для 2-й стадии (от точки насыщения гипсом до точки перехода к твердому гипсу) $S_2 = 1{,}002943 + 0{,}011830 \cdot Cl_2$ и $C_2 = 17{,}21/(84{,}53013 \cdot S_2 - 84{,}77891)$. Для 3-й стадии (свыше точки перехода) $S_3 = 1{,}011613 + 0{,}010865 \cdot Cl_3^-$ и $C_3 = 172{,}21/(92{,}03611 \cdot S_3 - 93{,}10493)$, где S_n — уд. вес воды, Cl_n^- — содержание Cl в *г*/100 *см*³ воды, C_n — 100 Cl_0/Cl_n^- процентный объем после конц-ии Cl_0 — содержание Cl^- в морской воде взято 1,7221 *г*/100 *см*³. По приведенным выше ф-лам вычислено отношение *dc/ds* и рассмотрено влияние конц-ии на повышение уд. веса при концентрировании морской воды. До насыщения гипсом уд. вес увеличивается только при сильном уменьшении объема, а после насыщения уд. вес обратно пропорционален объему. При концентрации морской водой до насыщения ее NaCl $S = 1{,}2159$ и $Cl^- = 18{,}804$. Л. Левин

51098. Влияние концентрации на температуру гомогенизации систем, состоящих из водных растворов солей. Леммлейн Г. Г., Клевцов П. В., Зап. Всес. минералог. о-ва, 1956, 85, № 3, 310—320

По литературным данным построены диаграммы плотности от т-ры и т-ры гомогенизации $T_Г$ от степени заполнения объема *F* р-рами NaCl разной конц-ии. Система H_2O—NaCl гомогенизируется при 385 и 396° соответственно при конц-иях 0,65 и 1,7% и *F*, равном 0,357 и 0,386. $T_Г$ системы в жидкую фазу понижается

8*

с повышением F, а в газовую фазу — повышается с уменьшением F. По эмпирич. ф-лам Сорби вычислены значения F при 0°, которым отвечают т-ры исчезновения газовой фазы 150, 175, 200°, для чистой воды, 25%-ных р-ров NaCl, KCl, Na_2SO_4, NaCl + KCl и смеси из всех указанных р-ров. Показано, что коэф. расширения р-ров NaCl при низких т-рах меньше, а при высоких (> 100—150°) больше коэф. расширения воды. Построены кривые гомогенизации для 1%-ного р-ра NaCl при F = 0,25—1. $T_Г$ в жидкую фазу заметно превышает $T_Г$ чистой воды. А. Чемоданов

51099. Поверхностная рапа соляных озер и ее изменения во времени. Кашкаров О. Д., Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1956, вып. 32, 49—66

В соляных озерах, в которых не происходит садки хорошо растворимых солей, солевой состав относительно последних отличается высокой устойчивостью (для Каспийского моря по данным за 70 лет, для Сиваша — за 37 лет, для озер Б. Кулундинского и Б. Яровго — за 3—4 года). При регулярной садке хорошо растворимых солей постоянными остаются пути кристаллизации на диаграмме (для оз. Эльтон по данным за 126 лет, для оз. Мормышанского — за 35 лет, для оз. Красного — за 50 лет, для оз. Кучук — за 15 лет). Применение математич. статистики к обработке наблюдений над озерными годичными циклонами позволяет определить вероятность того или другого состава озерного рассола и вероятность даты начала кристаллизации солей. В. Коншин

51100. Охлаждение морской воды и солевых рассолов. Ильинский В. Н., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 5—19

В процессе получения соли из морской воды методом выделения льда наиболее сложной считают операцию вымораживания воды и отделения от маточного р-ра. Решением вопроса являются: 1) бассейное вымораживание с выкачиванием рассола из-подо льда; 2) устройство зимней градирни с механич. сбросом нарастающего льда; 3) процесс вымораживания льда на наклонной поверхности (поток, естественная поверхность) со стоком маточника к естественному сборному водоему. Автором предложена схема 3-го варианта, который может найти широкое применение. Трудность заключается в том, что кол-во морской воды и льда из нее очень велико по отношению к кол-ву извлекаемых солей, на 1 *т* соли кол-во морской воды 50 $м^3$, кол-во льда по отношению к рассолу с конц. ~ 10% в 3 раза больше. Приведены эксперим. данные по составу рассолов, получающихся при последовательном охлаждении морской воды при т-рах от —1,8 до —35,5°. О. Шишкина

51101. Изотермическое испарение концентратов морской воды при температурах 55 и 75°. Ильинский В. П., Данюшевская А. И., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 54—73

Изучено изотермич. испарение концентратов (сумма солей 10—12%) воды из Японского моря при т-рах 55 и 75°. Установлено, что кристаллизация NaCl происходит непрерывно по стабильному пути в поле хлористого натрия и далее по метастабильному пути в поле сульфатных солей с выходом NaCl 90% от содержания этой соли в исходном рассоле или морской воде. Приведены микрофотографии выделявшихся твердых фаз. Ю. Трусов

51102. Экспериментальное и расчетное определение температуры кипения концентратов морской воды при различных давлениях. Данюшевская А. И., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 74—82

Здановский показал, что свойства жидкостей, полученых смешением р-ров с одинаковыми активностями при условии, что растворенные соли химически не взаимодействуют напр. KCl и NaCl, NaCl и $MgCl_2$), меняются по законам идеальных жидкостей (Здановский А. Б., Бюл. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1938, № 4; 1939, № 12; Тр. Всес. н.-и. ин-та галургии, 1949, вып. 21). Автор настоящей работы проверил применимость выведенных Здановским зависимостей для вычисления т-ры кипения морских концентратов при различных давлениях. Проверена применимость ф-лы $\lg B = K_1/T + K_2 + \lg \alpha$, где K_1 и K_2 — константы, находимые для воды; B — барометрич. давление (в атмосф.); α — активность воды р-ров одного или нескольких электролитов; T — т-ра кипения в абс. градусах. Приведен расчет кипения для одного концентрата NaCl 16,30%, $MgCl_2$ 2,07, $MgSO_4$ 1,5% с графич. построениями и расчетами вспомогательных величин-активностей констант для воды. Данные расчета проверены экспериментально на концентрировании воды Японского моря. Получена хорошая сходимость. Метод расчета пригоден для определения т-ры кипения р-ров сложного состава в интервале давл. 100—700 *мм* рт. ст. дает хорошие результаты для разб. и конц. р-ров, содержащих $MgCl_2$ до 25%. Метод устанавливает истинную т-ру кипения рассолов в вакуум-аппаратах при изменении состава рассолов и давления, а также полезен в случаях установления истинных значений среди нескольких разнящихся между собой опытных данных. О. Шишкина

51103. О химическом составе поваренной соли, получаемой из морской воды. Кизеветтер И. В., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 83—88

Результаты анализов большого числа образцов поваренной соли морского происхождения, используемой, в рыбной пром-сти Дальнего Востока, показали следующее: насыпной вес соли не превышает 0,938 *кг* (от 0,820 до 1,091) из-за крупнокристаллич. состояния и особенностей строения кристаллов; 2) некоторые образцы содержат против ГОСТ повышенное содержание влаги (до 8,9%), нерастворимого остатка и в особенности магниевых солей (до 0,46%). В составе балластных солей Са и Mg присутствуют главным образом в виде сульфатов. Образцы с большим содержанием Mg и меньшим содержание Са представляют собой соль без достаточной вылежки. А. Чемоданов

51104 К. Петрография железисто-кремнистых формаций Украинской ССР. Семененко Н. П., Половко Н. И., Жуков Г. В., Ладиева В. Д., Макухина А. А. Киев, АН УССР, 1956, 536 стр., илл., 30 р.

51105 Д. Минеральные воды Центрального Кавказа как одно из проявлений его геологического развития. Врублевский М. И. Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н. ЛГУ, Л., 1956

51106 Д. Химический состав подземных и поверхностных вод и некоторые закономерности его изменения в условиях распространения многолетнемерзлых пород (район среднего течения р. Лены). Анисимова Н. П. Автореф. дисс. канд. геол.-минералог. н., Ин-т мерзлотовед. АН СССР, Якутск, 1957

51107 Д. Геология, минералогия и генезис оловянных и оловянно-вольфрамовых месторождений Забайкалья. Григорьев Ив. Ф. Автореф. дисс. докт. геол.-минералог. н., Моск. гелогоразвед. ин-т, М., 1957

См. также: Физ. и хим. методы анализа минералов 51536, 51591, 51609. Распределение изотопов на Земле 50628, 50629. Структура, состав и св-ва минералов 50525—50532, 50729, 51917. Определение тория в воде и в минералах 51595. Новые минералы 50525. Исследование озера Аннеси 52094. Нерудное сырье огнеупорной и керамической пром-сти 51924

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ОБЩИЕ ВОПРОСЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Редактор *М. Е. Вольпин*

51108. **Конфигурация оптически активных N-метилпипеколиновых кислот. Лукеш, Клоубек, Блага, Коварж** (Konfigurace opticky aktivních kyselin N-methylpipekolinových. Lukeš Rudolf, Kloubek Jan, Bláha Karel, Kovář Jan), Chem. listy, 1956, **50**, № 9, 1466—1470 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 286—290 (нем.; рез. русск.)

В связи с изучением стереохимии некоторых алкалоидов определена абс. конфигурация оптически активных N-метилпипеколиновых к-т (**I**). Установлена конфигуративная связь **I** с оптически активными пипеколиновыми к-тами (**II**) известной конфигурации (Leithe W., Ber., 1932, **65**, 927; King и др., J. Chem. Soc., 1950, 3590). Левовращающая **I**—L-**I**, правовращающая **I**—D-**I**. **I** получены гидрированием четвертичных солей этилового эфира пиколиновой к-ты, омылением полученного эфира и расщеплением на оптич. антиподы при помощи (—)-дибензоилвинной к-ты. При изменении pH вращение **I** изменяется так же, как у соответствующих оптически активных **II**. Чистоту всех препаратов и ход метилирования **II** контролировали при помощи хроматографии на бумаге. Для сравнения приведены значения R_f некоторых аминокислот. **I** в отличие от **II** не дает р-ции с нингидрином; **I** обнаруживают при помощи паров йода. Из этилового эфира пиколиновой к-ты (**III**) при помощи CH_3J в C_6H_6 (1 месяц, ~ 20°) получен йодметилат 2-карбэтоксипиридина (**IV**), выход 64%, т. пл. 107° (из сп.-бзл.). Из **III** и метилового эфира *n*-толуолсульфокислоты (кипячение 8 час. в сп.) получен *n*-толуолсульфометилат 2-карбэтоксипиридина (**V**), выход 62%, т. пл. 143° (из этилацетата). Из **IV** гидрированием над PtO_2 при 1000 *мм* (~ 20°) получен йодгидрат этилового эфира **I**, т. пл. 121—122° (из этилацетата). Гидрированием **V**, как описано, получен этиловый эфир **I**, выход 87%, т. кип. 83—84°/8 *мм*. Этиловый эфир **I** гидролизуют разб. р-ром $Ba(OH)_2$, выход **I** 92,5%, т. пл. 207°, хлоргидрат **I**, т. пл. 203—204° (из сп.-эф.). Хлоргидрат (+)-**II** нагревают с 40%-ным CH_2O, 3 часа, прибавляют 75%-ную HCOOH, нагревают на водяной бане 16 час., выход хлоргидрата (+)-**I** 45%, т. пл. 206° (из сп.-эф.), $[\alpha]D$ +49,2° (*c* 3,27; вода). Из DL-**I** и (—)-дибензоилвинной к-ты (**VI**) получена кислая соль (+)-**I**·(—)-**VI**, т. пл. 175,5° (разл., из сп.-эф.). Соль обрабатывают HCl (к-той), затем Ag_2CO_3 и H_2S, получают (+)-**I**, т. пл. 236° (из сп.-эф., испр.) $[\alpha]D$ +62 (*c* 2,22; вода). Аналогично из (—)-**II** метилированием CH_2O и HCOOH получают (—)-**I**, хлоргидрат, т. пл. 206°, $[\alpha]D$ —47° (*c* 2,9; вода); (—)-**I**, т. пл. 236° (испр.), $[\alpha]D$ —59,7° (*c* 2,21; вода). Гидрированием пиколиновой к-ты над PtO_2 в лед. CH_3COOH получена DL-**II**, выход 88%, т. пл. 264°. Кислая соль (+)-**II** и (+)-винной к-ты (**VII**-соль), т. пл. 182°, $[\alpha]D$ +20,3° (*c* 6,4; вода); (+)-**II**, т. пл. 264°, $[\alpha]D$ +25° (*c* 4,45; вода). Кислая соль (—)-**II** и (—)-винной к-ты, т. пл. 182° (из маточного р-ра после отделения **VII**), $[\alpha]D$ —20,2° (*c* 6,8; вода). (—)-**II**, т. пл. 264°, $[\alpha]D$ —25,2° (*c* 3,70; вода). Jaromír Plešek

51109. **Реакции с алкилкатионами. Меервейн, Борнер, Фукс, Зассе, Шродт, Шпилле** (Reaktionen mit Alkylkationen. Meerwein Hans, Borner Peter, Fuchs Otto, Sasse Hans Jürgen, Schrodt Heinz, Spille Jürgen), Chem. Ber., 1956, **89**, № 9, 2060—2079 (нем.)

Описан ряд р-ций триалкилоксониевых солей, аналогичных р-циям, происходящим при каталитич. действии водородных к-т. Удалось изолировать промежуточные продукты этих р-ций и таким образом обосновать механизм кислотного катализа препаративным путем. Проведены р-ции триэтилоксонийфторбората (**I**) и триметилоксонийфторбората (**II**) с этиловым эфиром ортоугольной к-ты (**III**), диэтиловым эфиром угольной к-ты (**IV**), бутиролактоном (**V**), фталидом (**VI**), диметилформамидом (**VII**), N-метилпирролидоном (**VIII**), тиобутиролактоном (**IX**), пинаколиндиметилацеталем (**X**). Установлено, что при р-ции **I** с **IV**—**IX**, где кроме карбонильного атома O имеется еще один гетероатом, обладающий неподеленной парой электронов, присоединение этилкатиона происходит исключительно к карбонильному кислороду с образованием из **IV** триэтоксикарбонийфторбората $[(C_2H_5O)_3C]BF_4$ (**XI**) (т. пл. 108°); из **V**—**IX** — соответствующих O-этилфторборатов (ЭФБ) (в случае **V** O-этилбутиролактонийфторбората (**XII**), т. пл. **XII** 42°; (разл. при 90° на этилфторид и борофторидбутиролактон, т. пл. 72—73°); ЭФБ, полученный из **VI**, т. пл. 107—108° (разл.); из **VIII**, т. пл. 12—14°, из **IX**, т. пл. 75—77° (из CH_2Cl_2). Взаимодействием **V** с **II** получен O-метилбутиролактонийфторборат, т. пл. 60—62° (из нитробензола). Направление присоединения алкилкатионов подтверждается тем, что при обработке ЭФБ спирт. р-ром NH_3 или $NaOC_2H_5$ из **XI** образуется **III**, из **XII** — 2,2-диэтокситетрагидрофуран (**XIII**), из ЭФБ **VI**, **VII**, **VII**, **IX** — аналогичные диалкоксипроизводные, которые при р-ции с BF_3 или **I** вновь регенерируют исходный ЭФБ. При взаимодействии фторангидрида γ-этоксимасляной к-ты (**XIV**) с BF_3 вместо этилфторбората, в котором $C_2H_5{}^+$-катион связан с эфирным кислородом, образуется **XII**, что объясняется бо́льшей стабильностью **XII**. Авторы полагают, что свойства R_3O^+, входящего в состав **I** и **II**, аналогичны свойствам иона H_3O^+, и р-ции с участием **I** и **II**, а также с участием ЭФБ, содержащих в своем составе алилкарбониевый ион, могут быть использованы в качестве модельных для исследования отдельных стадий механизмов, предлагаемых для превращений протонированных молекул в водн. р-рах. Образование O-метилпинаколинфторбората (т. пл. 106°) при действии **II** на **X** и образование **XI** при взаимодействии **I** с **III** рассматривается как доказательство протекания гидролиза **III** и **X** в водн. р-рах через соответствующие карбониевые ионы. При р-ции O-этилкамфорфторбората с семикарбазидом образуется фторборгидрат камфорсемикарбазона (т. пл. 203—205°), что свидетельствует в пользу того, что в кислотно-катализируемом образовании семикарбазонов протонированная молекула карбонильного соединения взаимодействует с свободной молекулой семикарбазида. Р-ция **XII** с *n*-толуидином (**XV**) в CH_2Cl_2 в течение 2 дней приводит к образованию *n*-толуидида γ-*n*-толуидиномасляной к-ты (**XVI**) (т. пл. 145—146°). При прибавлении по каплям эфирного р-ра **XV** к р-ру **XII** выпадает осадок, представляющий собой 2-(N-*n*-толилимино)-тетрагидрофуранфторборат (**XVII**), т. пл. 127° (из этиленхлорида). При взаимодействии **XVII** с *n*-хloranилином в CH_2Cl_2 образуется фторборогидрат *n*-толуидида-γ-*n*-хлоранилиномасляной к-ты, т. пл. 123—124°. На основании полученных данных авторы полагают, что первой стадией этой р-ции аналогично р-ции образования семикарбазона является взаимодействие иона

лактония и нейтр. молекулы амина с образованием **XVII**, р-ция которого со второй молекулой амина приводит к образованию **XVI**. Водородные ионы в р-ции образования арилидов γ-ариламиномасляной к-ты из **V** активируют **V** и дезактивируют амин, этим объясняется то, что р-ция осуществляется лишь в случае ариламидов с ослабленными основными свойствами (2,4-дихлоранилин, 160°, $NaHSO_4$), а в случае *п*-толуидина и *п*-хлоранилина образуются лишь соответствующие γ-арилпирролидоны. При смешении **XII** с изопропиловым и *втор*-бутиловым спиртом на холоду образуются соответственно О-изопропил-(**XVIII**) и О-*втор*-бутилбутиролактонийфторобораты (т. пл. соответственно 63° (разл.) и 49—50°), что является, по мнению авторов, результатом быстрой обратимой р-ции:

$$\overline{OCH_2CH_2CH_2C^+}OC_2H_5 + ROH \rightleftarrows \overline{OCH_2CH_2CH_2C}(OC_2H_5)\text{-}O^+(R)H\ (XIX).$$

Р-ция между **XII** и *трет*-C_4H_9OH приводит к образованию триизобутилена и *трет*-бутилового эфира γ-этоксимасляной к-ты. Взаимодействие между **XII** и C_2H_5OH или $(CH_3)_2CHOH$ и **XVIII** в течение нескольких часов при ~20° приводит к образованию соответственно этилового эфира γ-этоксимасляной к-ты (**XX**) (т. кип. 183—186°) и изопропилового эфира γ-изопропоксимасляной к-ты (т. кип. 82—83°/11 *мм*), что является результатом непосредственного присоединения ROH к γ-углеродному атому в **XII**. Помимо этих двух процессов в случае **XVIII** имеет место также отщепление алкилкатиона с образованием **V** и диизопропилового эфира. В случае ЭФБ **VI**, **VIII**, **IX** при взаимодействии со спиртом имеет место лишь последняя р-ция с образованием **VI**, **VIII**, **IX** и соответствующих простых эфиров. Предполагается, что **XIX** (при $R = C_2H_5$) является промежуточным в-вом в превращении **XII** → **XX**. Это подтверждается тем, что **XIII** в присутствии к-т (HCl, H_2SO_4, HSO_3Cl, BF_3, HBF_4) с саморазогреванием превращается в **XX**. Часть мигрирующих групп C_2H_5 при этом расходуется на образование эфира с присутствующей к-той, это обстоятельство, а также то, что выход **XX** возрастает, если р-цию проводят в спирт. р-ре, свидетельствует в пользу межмолекулярного механизма миграции. Предполагается возможным также путь этой р-ции по схеме (*A*). Р-ция **XIII** → **XX** в присутствии **I**, по мнению

→ XX (A)

авторов, протекает через межмолекулярную миграцию $(C_2H_5)_2O$. Это предположение подтверждается тем, что при кипячении **XII** в эфире в течение 6 дней образуется 7,8% **I** по р-ции **XII** + $2(C_2H_5)_2O$ → **XX** + **I**. Низкий выход объясняется малой растворимостью **XII** в эфире, выход **XX** возрастает в 2 раза, если в р-цию вместо **XII** вводят **I** и **V**. В присутствии протонных к-т эта р-ция не имеет места, как предполагается, из-за того, что конц-ия протонированных молекул **V** слишком мала вследствие их низкой основности. **XIV** получен обработкой хлорангидрида γ-этоксимасляной к-ты трехфтористой сурьмой в безводн. эфире при 15° (т. кип. 37°/13 *мм*). И. Моисеев

51110. Диарилйодониевые соли. IV. Ионные пары и катализ медью в реакциях ионов дифенилйодония с ионами галоида и гидроксилсодержащими растворителями. Берингер, Гиринг, Кунц, Мауснер (Diaryliodonium salts. IV. Ion-pairs and copper catalysis in the reations of diphenyliodonium ions with halide ions and hydroxylic solvents. Beringer F. Marshall, Geering Emil J., Kuntz Irving, Mausner Marvin), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 2, 141—150 (англ.)

Измерена кинетика распада хлорида, бромида и йодида дифенилиодония (**Iа, б, в**) в диметилформамиде при 60—120°, **Iа** и **Iб** в воде при 98,3 и 80,1°, **Iа** в диэтиленгликоле и в смеси вода-диэтиленгликоль при 98,3°. В диметилформамиде получены следующие значения предэкспонента (lgZ в сек$^{-1}$), энергии активации ($E_{акт}$ в *ккал*), теплоты активации ($\Delta H_{акт}$ в *ккал/моль*$^{-1}$) и энтропии активации ($\Delta S_{акт}$ в энтр. ед.): **Iа**, 15,4, 32,4, 31,7, 8,6; **Iб**, 15,4, 32,3, 31,6, 9,6; **Iв**, 13,9, 29,3, 28,6, 2,9. Аналогичные величины для р-ции **Iа** в диэтиленгликоле: 13, —, 31, —1. В диметилформамиде р-ция следует первому порядку относительно иона галоида; добавление полярных соединений (H_2O, HCl, LiCl, $LiNO_3$) уменьшает скорость распада **Iа** на 20—30%, если конц-ия этих соединений в 1,5—3,5 раза превышает исходную конц-ию **Iа**. В воде помимо основной бимолекулярной р-ции распада **Iа** на хлорбензол и йодбензол, идет побочная р-ция с образованием фенола, иона оксония и йодбензола; на побочную р-цию расходуется ~10% **Iа**. По скорости р-ции р-рители располагаются в порядке: диметилформамид > диэтиленгликоль ≫ вода. CuCl и $CuCl_2$ в конц-ии 0,1—0,3 мол.% от исходной конц-ии йодониевой соли значительно ускоряют распад последней, однако эти катализаторы в диметилформамиде не столь эффективны, как в диэтиленгликоле или в воде. В диэтиленгликоле в присутствии CuCl для **Iа** $\Delta H_{акт}$ 19. Эксперим. результаты подтверждают выдвинутое ранее (РЖХим, 1956, 39036) положение, что распад диарилйодониевых солей протекает через обратимую р-цию образования ионных пар, с последующим необратимым разложением пары в конечные продукты, в то время как сольволиз идет через свободный дифенилйодониевый катион. Присутствие катализатора полностью подавляет р-цию сольволиза. Катализ осуществляется ионом Cu^+, каталитич. действие $CuCl_2$ объясняется восстановлением Cu^{2+} в Cu^+ р-рителем. В каталитич. р-ции имеет место образование комплекса между Cu и катионом дифенилйодония. Для синтеза **Iа** 140 *мл* конц. H_2SO_4 в 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ медленно на холоду добавляли к взвеси 0,93 моля KJ в смеси 200 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 180 *мл* C_6H_6. Реакционную смесь оставляли на 48 час. при ~20°, разбавляли водой (т-ра не выше 10°), промывали эфиром и осаждали **Iа** добавлением водн. р-ра 100 *г* NH_4Cl, выход **Iа** 63%, т. пл. 228—229° (испр., разл.; из CH_3OH). Аналогично получены **Iб**, т. пл. 231—232° (испр., разл.; из CH_3OH), и **Iв**, т. пл. 182—183° (испр., разл.; из CH_3OH). Сообщение III см. РЖХим, 1956, 64514. Г. Балуева

51111. Роль соседних групп в реакциях замещения. XXI. Участие ацетоксигрупп с фронтальной стороны. Каталитическое влияние уксусной кислоты на реакцию гликолей с хлористым водородом. Бошан, Уинстейн (The role of neighboring groups in replacement reactions. XXI. Frant-sice participation of the actetoxy group. Catalytic effect of acetic acid on the reaction of glycols with hydrogen chloride. Boschan Robert, Winstein S.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4921—4925 (англ.)

Выяснены роль CH_3COOH и значение геометрич. расположения окси- и ацетоксигрупп в гликолях в ранее

VI $\xrightarrow[-HOH]{H_3O^+}$ VII ⇄ … $\xrightarrow{Cl^-}$

описанной р-ции (см. сообщение XX, РЖХим, 1954, 17968) превращения гликолей и их диацетатов в хлоргидрины при действии HCl. *Цис*- и *транс*-циклогексан-

диолы-1,2 (*цис*-I, *транс*-I) или их диацетаты (II) смешивались с конц. HCl. Из *транс*-I и *транс*-II получаются только моноацеталь и гликоль. Из *цис*-II или *цис*-I в присутствии CH_3COOH получается в заметных кол-вах 2-хлорциклогексанол (III) и его ацетат (IV). III не получается из *цис*-I, если не добавлена CH_3COOH. Аналогично в присутствии CH_3COOH получен $Cl(CH_2)_2OH$ из этиленгликоля (V) с выходом 64%. Предложенный авторами механизм предполагает участие циклогександиолмоноацетата (VI) в таутомерной ортомоноацетатной форме, которая в виде ацетоксониевого иона (VII) реагирует с Cl^-. Механизм объясняет роль CH_3COOH как катализатора и отсутствие р-ции у *транс*-гликолей. Аналогичные эфиры трихлоруксусной к-ты не способны образовывать хлорзамещ. при действии конц. HCl. 30 *г* *транс*-II смешаны с 43 *мл* конц. HCl, после чего пропускался при −15° HCl до насыщения. После стояния 7 дней из смеси выделены: *транс*-VI, выход 21% и *транс*-I, т. пл. 100—103°. В аналогичном опыте из 34 *г* *цис*-II выделены 9,54 *г* *транс*-III (41%), α-нафтилуретан (НУ) 167° (из бзл.), и 3,17 *г* *цис*-VI (11,7%). Из смеси 17,9 *г* I, 9,3 *г* CH_3COOH и 5,79 *г* конц. HCl после насыщения HCl-(газом) при 0° и стоянии 5 дней при 50° выделен *транс*-IV, выход 74%. После стояния 10 дней из смеси 15,1 *г* V, 15 *г* CH_3COOH и 90 *мл* конц. HCl, к которой добавлено 48 *г* сухого HCl, выделен $Cl(CH_2)_2OH$, выход 67%; НУ, т. пл. 99—100°. *Цис*-1,2-дитрихлорацетоксициклогексан (*цис*-VIII) получен смешением 2 *г* *цис*-I и 7,67 *г* трихлорацетилхорида (IX) в 65 *мл* пиридина, выход 88%, т. пл. 61,7°. Аналогично получен *транс*-VIII, выход 86%, т. пл. 60,8—61°. *Цис*-2-трихлорацетоксициклогексанол (X) приготовлен из 10 *г* *цис*-I, суспендированных в 180 *мл* диэтилового эфира, и 15,66 *г* IX, выход 49%, т. пл. 56° (из петр. эф.). При смешении *цис*-I и IX в эквимолярных кол-вах в пиридине получены *цис*-I и *цис*-VI. Из 4,27 *г* *транс*-трихлорацетоксициклогексанола и 3,3 *г* *n*-толуолсульфонилхлорида в 15 *мл* пиридина получен *транс*-2-трихлорацетоксициклогексил-*n*-толуолсульфонат, выход 51%, т. пл. 105—105,5° (из петр. эф. + хлор.). При выдерживании *цис*-X (0,73 *г*) в 40 *мл* конц. HCl при 35° за 5 дней образовался только *цис*-I, выход 83%. Аналогично из *транс*-X получен *транс*-I, выход 95%. А. Ясников

51112. Образование диенонов при участии арильных групп. Уинстейн, Бэрд (The formation of dienones through Ar_1-participation. Winstein S., Baird R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 756—757 (англ.)

При р-ции *n*-бромбензолсульфоната 4-*n*-оксифенилбутанола-1 (I) с *трет*-C_4H_9OK в безводн. третичном бутаноле выделен кетон с т. пл. 34—35°, которому на основании анализа, спектральных данных и хим. свойств приписана структура *спиро*-(4 : 5)-декадиен-1,4-она-3

(II). Таким образом эта р-ция идет с участием арильной группы; выход II свыше 50%. Р-ция бромистого (йодистого) 2*n*-оксифенил-1-этила с CH_3OK в CH_3OH приводит к эфиру *n*-$OHC_6H_4CH_2CH_2OCH_3$ (выход ~ 82%, т. пл. 42—43°); выделить промежуточный *спиро*-(2 : 5)-октадиен-1,4-он-3 не удалось и его образование было доказано лишь спектрометрич. путем. Г. Балуева

51113. *Син*-7-норборненилтолуолсульфонат. Уинстейн, Штаффорд (*Sun*-7-norbornenyl toluenesulfonate. Winstein S., Stafford E. T.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 505—506 (англ.)

В развитие предыдущих работ по сольволизу *n*-толуолсульфоната *анти*-7-норборненола (I) (см. РЖХим, 1956, 43054; 1957, 7908) синтезирован изомерный *син*-7-норборненол (II, R = H) и изучен ацетолиз его *n*-толуолсульфоната (III, R = $SO_2C_6H_4CH_3$-*n*). Мономолекулярная константа скорости ацетолиза III при 25° равна $2,6 \times 10^{-11}$ $сек^{-1}$. Хотя скорость р-ции III в 10^7 раз меньше чем I, она все же в 10^4 раз больше скорости р-ции 7-норборнилового эфира (IV), что указывает на истинное участие («anchimeric assistance») метиленовой группы в р-ции, что было установлено исследованием продуктов гидролиза. Ионизация III приводит к аллильному катиону (V), в котором энергия сопряжения превосходит повышение напряжения, вызванное сокращением цикла, и это приводит к значительному уменьшению свободной энергии в переходном состоянии. Для синтеза III из оксида бициклогептана действием HBr получен бромгидрин (VI), т. пл.

75—76°. Р-ция толуолсульфоната VI с *трет*-C_4H_9OK (VII) в бензоле дает с выходом ~ 80% III, т. пл. 67—68°. Гидрирование III приводит к IV. Р-ция VII с тетрагидропиранильным производным VI с последующим гидролизом дает II; фенилуретан, т. пл. 125—126°. При гидролизе III 0,2 н. водн. $NaHCO_3$ при 100° получен с выходом ~90% ненасыщ. спирт, которому на основании данных анализа и ИК-спектров приписано строение бицикло-[3,2,0]-гептен-2-ола-4 (VIII); фенилуретан, т. пл. 118,6—119,4°. Гидрирование VIII количественно переводит его в ненасыщ. спирт $C_7H_{12}O$; фенилуретан, т. пл. 113—114°. Г. Балуева

51114. 1,4-участие в циклогексильных системах. Нойс, Томас (1,4 participation in cyclohexyl systems. Noyce Donald S., Thomas Barbara R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 755 (англ.)

Получен ряд производных *транс*- (I) и *цис*-4-метоксициклогексанола (II) и измерена скорость р-ций их этанолиза, ацетолиза и р-ции их *n*-толуолсульфонатов (Ia и IIa) с C_2H_5ONa. При р-ции Ia в CH_3COOH образуется 4-метоксициклогексен (III) с выходом 75% и *транс*-4-метоксициклогексилацетат (IV) с выходом 20%.

В тех же условиях IIa дает 40% III и 40% IV. Сохранение конфигурации при ацетолизе Ia объясняется участием CH_3-группы и образованием промежуточного иона (V), причем в р-ции имеет место двукратное обращение конфигурации. Приведены т-ры плавления ряда производных I (первая цифра) и II: фталаты, 148,6—149,0, 61—65; *n*-толуолсульфонаты, 65,5—66,2, 87,8—88,2; 3,5-динитробензоаты, 125,5—126,5, 116,2—116,5. Г. Балуева

51115. Пространственно-обусловленное ускорение реакции в результате влияния конформации. Перегруппировка Смайлса. Баннетт, Окамото (Steric acceleration through regulation of rotational conformation: the Smilec rearrengement. Bunnett J. F., Okamoto Toshihiko), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5363—5367 (англ.)

Определена скорость перегруппировки (СП) 2-окси-2′-нитродифенилсульфонов типа 2-OH-3-R-4-R′-5-CH_3-6-$R''C_6SO_2C_6H_4NO_2$-2′ (Ia — и) (**а** R = R′ = R″ = H; **б** R = R″ = H, R′ = CH_3; **в** R = R″ = H, R′ = Cl; **г** R = = R″ = H, R′ = Br; **д** R = Cl, R′ = CH_3, R″ = H; **е** R = R′ = H, R″ = CH_3; **ж** R = R′ = H, R″ = Cl; **з** R = = R′ = H, R″ = Br; **и** R = Cl, R′ = H, R″ = CH_3) в соответствующие 2-(*o*-нитрофенокси)-бензолсульфиновые к-ты (II) (см. РЖХим, 1957, 15203, 37598). Определения

СП производились в присутствии 1,2 моля NaOH в 50%-ном водн. диоксане путем потенциометрич. титрования и полярографич. способом, основанным на различии восстановительных потенциалов **I** и **II** при определенных pH. Получены следующие результаты (перечислены исходный сульфон, т-ра р-ции в °С, константа СП в мин.$^{-1}$): **Iа**, 46, $1{,}94 \cdot 10^{-2}$; **Iб**, 0, $3{,}6 \cdot 10^{-5}$; **Iб**, 46, $1{,}66 \cdot 10^{-2}$; **Iв**, 0, $1{,}8 \cdot 10^{-6}$; **Iв**, 46, $1{,}44 \cdot 10^{-3}$; **Iг**, 46, $1{,}23 \cdot 10^{-3}$; **Iд**, 0, $7{,}4 \cdot 10^{-7}$; **Iд**, 46, $1{,}0 \cdot 10^{-3}$, **Iе**, 0, > 3; **Iж**, 0, $9{,}2 \cdot 10^{-1}$; **Iз**, 0, 2,1; **Iи**, 0, $1{,}29 \cdot 10^{-1}$. Для **Iе — и**, имеющих заместители в положении 6, СП в 100 000—500 000 раз больше, чем в случае **Iб — д** с заместителями в положении 4. Ввиду того, что заместители носили как электронодонорный (CH_3), так и электроноакцепторный характер (Cl, Br), изменение СП связывается не с электронным эффектом, а с пространственными факторами. Приведены соображения о влиянии заместителя на наиболее благоприятную для р-ции конформацию **I**. А. Берлин

51116. Стереохимия катализируемого кислотами раскрытия цикла окиси стирола. Куксон, Гудец (The stereochemistry of acid-catalysed opening of styrene oxides. Cookson R. C., Hudec J.), Proc. Chem. Soc., 1957, Jan., 24 (англ.)

2α,3α-Оксидо-3β-фенилхолестан (**I**) реагирует с нуклеофильными реагентами с образованием аксиальных продуктов, в то время как р-ция **I** с электрофильными в-вами может привести к продукту с экваториальным расположением заместителей. Так р-ция **I** с $LiAlH_4$ приводит к 3β-фенилхолестанолу-3α, а при взаимодействии **I** с разб. $HClO_4$ в водн. ацетоне наряду с небольшим кол-вом диэкваториального 3β-фенилхолестандиола-2α,3β образуется в основном 3β-фенилхолестандиол-2α,3α (**II**), полученный также окислением Δ^2-3-фенилхолестена посредством OsO_4. Под влиянием HBr или BF_3 в $CHCl_3$ или CCl_4 **I** изомеризуется в 3α-фенилхолестанон-2 (**III**), синтезированный также из 2β,3β-оксидохолестана путем обработки C_6H_5Li и окисления образующегося при этом 3α-фенилхолестанола-2β. При обработке к-тами в полярной среде **III** быстро переходит в экваториальный 3β-фенилхолестанон-2. Авторы считают, что **I** расщепляется с образованием промежуточного карбониевого иона (**IV**), который в полярной среде подвергается атаке с менее затрудненной стороны, образуя **II**. В неполярной среде **IV** стабилизируется с миграцией водорода от $C_{(2)}$ к $C_{(3)}$. Л. Бергельсон

51117. *Цис*-окисление олефинов пербензойной кислотой в монобензоаты гликолей. Доказательство раскрытия оксидного кольца с сохранением конфигурации. Кертин, Бредли, Хендриксон (The *cis*-oxidation of olefins to glycol monobenzoates with perbenzoic acid. Evidence of epoxide ring opening with retention of configuration. Curtin David Y., Bradley Arthur, Hendrickson Yngve Gust), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 16, 4064—4068 (англ.)

Цис- и *транс*-метоксистильбены (*цис*-**I** и *транс*-**I**) окисляются пербензойной к-той (**II**) с образованием монобензойных эфиров метоксигидробензоинов (**III**). Присоединение элементов **II** проходит по *цис*-схеме, о чем свидетельствует образование *трео*-**III** из *транс*-**I** и *эритро*-**III** из *цис*-**I**. Гликоли, полученные из *трео*- и *эритро*-**III** щел. гидролизом или восстановлением $LiAlH_4$, соответствуют по конфигурации гликолям, полученным при окислении **I** OsO_4, который служит реагентом для *цис*-присоединения OH-групп по двойной связи. Если, как предполагается, окиси ненасыщ. соединений являются промежуточными соединениями, то раскрытие окисного кольца в р-ции с бензойной к-той должно проходить с сохранением конфигурации. Действительно *d,l*-*транс*-метоксистильбеноксид (*транс*-**IV**) реагирует с бензойной к-той с образованием *трео*-**III**. Однако авторы считают, что на основании сохранения конфигурации при раскрытии кольца *транс*-окисей нельзя сделать общего заключения о стереонаправленности этой р-ции, так как образующийся ион карбония (*A*) имеет центр асимметрии. Поэтому не исключено образование *трео*-изомера из *цис*-окисей в результате инверсии. *Цис*-окись, необходимую для проверки этого предположения, не удалось получить. Аналогичные результаты получены при окислении *цис*- и *транс*-*п*-метокси-*п'*-метилстильбена (**V**). 0,00494 моля *транс*-**I** и 12 *мл* 0,45 *M* **II** в $CHCl_3$ оставляют стоять 48 час. при 0°, получается *трео*-**III**, выход 45%, т. пл. 118—119°. После гидролиза *трео*-**III** в 120 *мл* 0,5 *M* KOH и 50 *мл* воды при кипячении получен *трео*-*п*-метоксигидробензоин (*трео*-**VI**), выход 43% на *транс*-**I**. В аналогичном опыте *цис*-**I** превращен в *эритро*-**III**, т. пл. 153—154°, выход 30%. После гидролиза *эритро*-**III** 0,5 *M* KOH получен *эрирто*-**VI**, выход 60%, т. пл. 134—135°. *Транс*-**IV** получен по ранее описанному методу (Tiffeneau M., Orekhoff A., Bull. soc. chim., 1925, **37**, 1410) кипячением дибромида *эритро*-*п*-метоксистильбена (полученного бромированием *транс*-**I** в $CHCl_3$), в водно-ацетоновом р-ре с Na_2CO_3, выход 60%, т. пл. 82—83° (из гексана). Попытка синтезировать *цис*-**IV** из *эритро*-дибромида путем окисления *цис*-**I** с помощью **II** не удалась. *Транс*-**IV** (0,5 *г*) при стоянии 2 дня с 0,5 *г* бензойной к-ты в 6 *мл* CH_3Cl_3 превращен в *трео*-**III**, выход 70%. *Транс*-**I** и *цис*-**I** (0,5 *г*) были превращены окислением OsO_4 (0,5 *г*) в р-ре 1 *мл* пиридина в 15 *мл* эфира и последующим гидролизом в *трео*-**VI** и *эритро*-**VI**. *Транс*-**V** приготовлен дегидратированием алкоголя при перегонке при 200—215°/12 *мм* алкоголя, полученного из анисового альдегида и *п*-метилбензилмагнийбромида. Выход *транс*-**V** 20%, т. пл. 166—167°. При нагревании 6 час. при 160° *п*-толилуксусной к-ты (9,5 *г*), анисового альдегида (12 *мл*) и пиперидина (1,5 *мл*) получена *цис*-2-*п*-толил-*п*-анизилакриловая к-та (**VII**), выход 30%, т. пл. 217—219°. Декарбоксилированием *цис*-**VII** (8,7 *г*) получен *цис*-**V**, выход 65%. *Транс*-**V** при двухдневном стоянии при 0° с **II** в $CHCl_3$ превратился в монобензоат *трео*-*п*-метокси-*п*-метилгидробензоина (*трео*-**VIII**), выход 60%, т пл. 138° (из бзл.-петр. эф.). Омыление *трео*-**VIII** привело к *трео*-*п*-метокси-*п'*-метилгидробензоину (*трео*-**IX**), т. пл. 130°. *Транс*-**V** действием OsO_4 в смеси бензола, эфира и пиридина превращен в *трео*-**IX**, выход 46%, т. пл. 128—129°. *Цис*-**V** при стоянии 48 час. с **II** в $CHCl_3$ превращен в *эритро*-**VIII**, выход 40%, т. пл. 144°. При гидролизе *эритро*-**VIII** KOH при кипячении получен *эритро*-**IX**, выход 58%, т. пл. 134—135°. Окисление *цис*-**V** OsO_4 дало *эритро*-**IX** с выходом 63%. *Транс*-*п*-метокси-*п'*-метилстильбеноксид (*транс*-**X**) получен тем же способом, что и *транс*-**IV**, из *транс*-**V**. Выход *транс*-**X** 57%, т. пл. 84—85°. При выдерживании *транс*-**X** (0,3 *г*) с бензойной к-той в 10 *мл* $CHCl_3$ 1 час при ~ 20° получен *трео*-**VIII**, выход 64%. А. Ясников

51118. Стереохимия реакции кетонизации енолов. III. Зиммерман, Джалломбардо (The stereochemistry of the ketonization reaction of enols. III. Zimmerman Howard E., Giallombardo Harry J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6259—6265 (англ.)

Изучая стереоспецифичность декарбоксилирования 4-фенилциклогександикарбоновой-1,1 к-ты (**I**), авторы установили, что образуется больше *цис*-4-фенилциклогексанкарбоновой к-ты (*цис*-**II**), чем следовало бы из термодинамич. соображений. Для определения состава смеси *цис*-*транс*-**II** использованы ИК-спектры. Наи-

большая стереоспецифичность (61% *цис*-**II**) наблюдалась, когда в качестве р-рителя применялся коллидин. Стереоспецифичность данной р-ции меньше, чем исследованного ранее (РЖХим, 1956, 64817) превращения 1-фенил-2-бензоилциклогексана и декарбоксилирования 2-фенилциклогександикарбоновой-1,1 к-ты; в последнем случае образуется без р-рителя 69% *цис*-формы. При частичном омылении диэтилового эфира **I** (**III**) выделено 53% 1-карбэтокси-*транс*-4-фенилциклогексанкарбоновой к-ты (*транс*-**IV**) и лишь 12% *цис*-**IV**. Для получения диэтилового эфира 4-фенилциклогексен-3-дикарбоновой-1,1 к-ты (**V**) к р-ру 0,605 моля 2-фенилбутадиена в 250 *мл* C_6H_6 добавлено 0,605 моля диэтилового эфира метиленмалоновой к-ты, после кипячения 4,75 часа перегонкой получено 58,5% **V**, т. кип. 162—164°/ /0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5292—1,5308. При гидрировании над 250 *мг* PtO_2 из 0,298 моля **V** в 250 *мл* этилацетата получено 78,5% неочищ. **III** после перегонки на колонке, т. кип. 142,1—146,8°/12 *мм*, $n^{25}D$ 1,5138. Очистка **III** перегонкой на колонке. К р-ру 0,482 моля КОН в 100 *мл* 95% спирта прибавлено 0,0632 моля **III**, после 6 час. кипячения добавлено 200 *мл* воды, примеси извлечены эфиром, водн. слой подкислен, получено 9,1 *г* **I**, т. пл. 185—186° (из этилацетата-лигр.), и из фильтратов еще 1,03 *г* менее чистой **I**, т. пл. 181—183°. К р-ру 0,0164 моля КОН в 12 *мл* 95% спирта прибавлено 0,0164 моля **III**, через 48 час. смесь обрабатывалась, как описано при получении **I**: выделено 53% *транс*-**IV**, т. пл. 149—150° (из этилацетата), и из эфирных фильтратов 0,1 *г* *цис*-**IV**, т. пл. 76—78°. *Цис*-**IV** образуется с выходом 12% при кипячении 1,5 часа смеси 0,0012 моля **I**, 5 *мл* абс. спирта и 0,02 *мл* конц. H_2SO_4, выделение хроматографированием на SiO_2 (из эф.-гексана, 1 : 3). Омылением 0,0166 моля **V** (48 час. при ~20° в смеси с 0,0166 моля КОН и 12 *мл* 95% сп., далее как описано для **I**) получено 30% 1-карбэтокси-4-фенилциклогексен-3-карбоновой-1 к-ты (**VI**), т. пл. 130—132° (из этилацетата). Гидрирование 0,00365 моля **VI** в 15 *мл* этилацетата (30 *мг* PtO_2, 41 мин. при атмосферном давлении) дает 119 *мг* чистой и 36,7 *мг* менее чистой *транс*-**IV** и 86,5 *мг* *цис*-**IV**. При попытке получения *транс*-**II** (Johnson, Offenhauer, J. Amer. Chem. Soc., 1945, **67**, 1045) выделен обратно исходный материал. К кипящему р-ру 0,025 моля дифенилкарбоновой-4 к-ты в 500 *мл* *изо*-$C_5H_{11}OH$ при перемешивании быстро прибавляют 1,52 моля Na, после кипячения 45 мин. получено 78% *транс*-**II**, т. пл. 201—203° (из разб. CH_3COOH). Для получения *цис*-**II** (7 порций по 1 *г*) декарбоксилировали вакуум-возгонкой (12 мин. при 193°/1,5 *мм*), получено 91% возгона, из которого перекристаллизацией из этилацетата-лигроина выделено 1,62 *г* *транс*-**II**; из фильтратов хроматографированием на SiO_2 в эфире-гексане, 1 : 9 (вымывание той же смесью 2 : 8), получено 0,703 *г* чистой *цис*-**II** и ряд менее чистых фракций. Состав смеси *цис*-*транс*-**II** при декарбоксилировании **I** определялся по ИК-спектрам, как описано в сообщении II (РЖХим, 1956, 78002). Контрольными опытами установлено отсутствие взаимных переходов *цис*- и *транс*-**I** в условиях декарбоксилирования. В. Потапов

51119. Первичный и вторичный изотопный эффект при енолизации кетонов. Эммонс, Хоторн (Primary and secondary isotope effects in the enolization of ketones. Emmons William D., Hawthorne M. Frederick, J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5593—5596 (англ.)

Определены изотопные эффекты (ИЭ k_H/k_D) в р-циях енолизации фенилциклопентилкетона (**I**) и фенилциклогексилкетона (**II**), дейтерированных в положениях α (первичный ИЭ) или в положениях β, β, β', β' (вторичный ИЭ). Скорость енолизации обычных и дейтерокетонов измерялась с помощью спектрофотометрич. определений содержания брома в смесях. Р-ция велась при 26,7° в водн. уксусной к-те с добавкой натрийацетата (щел. катализ) или HCl (кислый катализ). При кислотном и щел. катализе ИЭ енолизации равны: для **I** первичный ИЭ 3,96 и 6,17 вторичный 1,21 и 1,24; для **II** при кислотном катализе первичный ИЭ 6,72 и вторичный 1,41. Полученная величина вторичного ИЭ показывает, что переходное состояние при образовании енолов близко по строению к енолу и стабилизируется сверхсопряжением, включающим β-водородные атомы. Этот вывод подтверждается и большей величиной ИЭ для **II**, чем для **I**. Наличие вторичного ИЭ енолизации **I** в щел. среде показывает, что постулат (см. Ingold «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», 1953, 557; РЖХим, 1954, 21562) об образовании аниона енолята, как промежуточного продукта р-ции, не верен, тогда как тримолекулярный механизм (Swain, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 4578) позволяет объяснить наличие и этого вторичного ИЭ и большую величину первичного ИЭ, исходя из образования переходного состояния (**III**), где В — основание, НА — к-та. При кислотном

b
O····HA
RCH₂
RCH₂—C····CR
a
B····H III

катализе связь *b* относительно коротка, а связь *a* длинна, поэтому стерич. препятствия вокруг *a* в большинстве случаев не влияют, и сверхсопряжение является определяющим фактором енолизации, тогда как при катализе основаниями *b* относительно велика, *a* коротка и стерич. фактор делается существенным. На основании этого переходного состояния объясняются и значения первичных ИЭ. α-Дейтерокетоны **I** и **II** получены прямым обменом Н на D при действии D_2O. Тетрадейтерокетоны **I** и **II** были получены из циклопентанона и циклогексанона, в которых α-водородные атомы обменивались на D путем енолизации. Кетоны восстанавливались в алкоголи, которые переводились в хлориды и затем при помощи гриньяровской р-ции с CO_2 в тетрадейтерокислоты. Из них через хлорангидриды получались кетоны **I** и **II** путем реакции Фриделя — Крафтса с бензолом. В. Антоновский

51120. Кинетические исследования в ряду алициклических соединений. V. Необратимый обмен S_N2 между ионами йода и α-бромциклогексеном. VI. Необратимый обмен S_N2 между ионами йода и α-хлорциклопентаноном и α-хлорциклогексаноном. Фиренс (Étude cinétiques en série alicyclique V. Echange S_N2, irréversible, entre les ions iodure et l'α-bromocyclohexène. VI. Echange Sn2, irréversible, entre les ions iodure et l'α-chlorocyclohexanone et l'α-chlorocyclohexanone. Fierens P. J. C.), Bull. cl. sci. Acad. roy. Belgique, 1956, **42**, № 10, 1063—1068, 1069—1075 (франц.; рез. англ.)

V. Кондуктометрическим методом измерена скорость р-ции KJ с α-бромциклогексеном (**I**) в безводн. ацетоне. Получены следующие значения: *k* при 25° 3,10·10⁻² *сек*⁻¹*моль*⁻¹*л*, *E* = 15,87 *ккалмоль*⁻¹, lgPZ = 10,14. **I** реагирует в 150 000 раз быстрее бромциклогексана, хотя разница в энергии активации составляет лишь 7 *ккал*. Большая скорость р-ции **I** может быть следствием пространственных факторов, обуславливающих незначительную разность энергии напряжения невозмущенного и переходного состояний.

VI. Кондуктометрич. методом измерена кинетика р-ции KJ с α-хлорциклопентаноном (**II**), α-хлорциклогексаноном (**III**) и с 3-хлоргептаноном-4 (**IV**) в безводн. ацетоне. Получены следующие значения параметров ур-ния Аррениуса (приведены *k* при 25°

в *лмоль*$^{-1}$*сек*$^{-1}$, *E* в *ккал*, lg *PZ*): **II**, 1,26 · 10^{-6}, 20, 50, 11,13; **III**, 1,13 · 10^{-5}, 22,43, 11,50; **IV**, 7,37 · 10^{-4}, 17,66, 9,82. Более медленное течение р-ции **II** и **III** по сравнению с **IV** может быть объяснено пространственными затруднениями в переходном комплексе. Г. Балуева

51121. Изучение кинетики действия уксуснокислого натрия на 2-хлор-2-метилоктан в среде ледяной уксусной кислоты. Прево, Ланде (Étude cinétique de l'action de l'acétate de sodium sur le chlorure de diméthyl-heptyle en milieu acétique glacial. Prévost Charles, Landais Jean), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 23, 1893—1895 (франц)

Изучена кинетика р-ции 2-хлор-2-метилоктана (**I**) в лед. CH_3COOH (**II**) с CH_3COONa (**III**). В конц. р-рах **I** и **III** (от 0,1 н. до 1 н.) при 50, 65 и 80° при проведении р-ции без **III** или если кол-во **III** ниже или равно стехиометрич., р-ция протекает по первому порядку. Средняя энергия активации равна 26,6 *ккал* в пределах от 50 до 65° и 24,7 *ккал* — в пределах от 65 до 80°. При 1, 2 и 5-кратных кол-вах **III** скорость р-ции повышается и относится как 1 : 1,15 : 1,35. Скорость р-ции 0,002 н. **I** в одной **II** при тех же т-рах в 2 раза выше, чем с **III** (без **II**), а в присутствии H_2SO_4 она возрастает в 2,5 раза. При 65° получено 70% олефина C_9H_{18} (**IV**) и 30% ацетата (**V**). Авторы считают, что **I** превращается в $(CH_3)_2C(ClH^+)CH(CH_2)_4CH_3$ (по р-ции первого порядка), который, теряя HCl, превращается в **IV** или **V**. Нарушение первого порядка в конц. р-рах вызывается уменьшением степени ионизации **II** под влиянием **III**, а следовательно, уменьшением конц-ии H^+. Поэтому, в разб. р-рах этот фактор роли не играет. В. Райгородская

51122. Хлоролиз S—C-связей в арилалкилсульфидах. Куорт, Миллер (Chlorinolysis of sulfur-carbon bonds in aryl-alkyl sulfides. Kwart Harold, Miller Robert K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5008—5011 (англ.)

Арилалкилсульфиды реагируют с хлором в среде CH_3COOH в присутствии воды с разрывом связи C—S. Р-ция может служить для определения строения исходных сульфидов. Так, циклогексил-2,4-динитрофенилсульфид (**I**) реагирует с хлором в 92%-ной CH_3COOH с образованием хлорциклогексана и 2,4-динитробензолсульфохлорида (**II**). *Транс*-2-хлорциклогексил-2′,4′-динитрофенилсульфид (**III**) в тех же условиях дает **II** и смесь *транс*-1,2-дихлорциклогексана (преобладает) и *транс*-2-хлорацетоксициклогексана (идентифицированы ИК-спектром), а *экзо*-норборнил-*п*-толилсульфид (**IV**) образует *п*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ и смесь *экзо*-норборнилхлорида (**V**) (преобладает) и *экзо*-норборнилацетата. Таким образом, при хлоролизе **II** и **IV** конфигурация сохраняется. Авторы предполагают, что р-ция проходит по механизму S_N1 через образование промежуточных хлорсульфониевых ионов. В случае **III** сохранение конфигурации объясняется образованием промежуточного циклич. хлорониевого иона, в случае **IV** хлоролиз проходит через мостиковый ион (**IVa**). Строение **III**

IVa

доказано дегидрохлорированием его сульфона (**VI**) в 1-циклогексенил-2′,4′-динитрофенилсульфон (**VII**) и окисление последнего $KMnO_4$ до адипиновой к-ты. Смесь 189 *г* неочищ. циклогексантиола, 400 *мл* спирта и 70 *мл* 28%-ного водн. KOH добавляют к теплому р-ру 70 *г* 2,4-динитробензола в 300 *мл* спирта, смесь перемешивают 10 мин. при 100°, отфильтровывают **I**, выход 60,8 *г*, т. пл. 146—147° (из CCl_4); сульфон, т. пл. 170—172°. Смесь 50 *г* 2,4-динитробензолсульфенилхлорида и 80 *мл* циклогексана кипятят 30 мин.; отфильтровывают **III**, выход 96,3%, т. пл. 118—119° (из CCl_4). 10 *г* **III**, 80 *мл* лед. CH_3COOH и 15 *мл* 30—35%-ной H_2O_2 нагревают 2,5 часа при 100°, выдерживают 12 час. при 20° и отфильтровывают **VI**, выход 82,7%, т. пл. 130—131° (из сп.). Смесь 5 *г* **VI** и 3 *мл* $(C_2H_5)_3N$ выдерживают 5 дней при 20°, фильтруют, из фильтрата выделяют **VII**, выход 3,27 *г*, т. пл. 156—160° (из бзл.-петр. эф.). Избыток HCl (газа) добавляют при −70° к р-ру 50 *г* норборнена в 120 *мл* петр. эфира, смесь выдерживают 1 день, разгонкой выделяют **V**, выход 70,8%, т. кип. 54—55,5°/16 *мм*, $n^{20}D$ 1,4842. Л. Бергельсон

51123. Внутримолекулярные реакции замещения. IX. Метанолиз некоторых N-2-бромэтилбензамидов. Хейн (Intramolecular substitution reactions. IX. The methanolysis of some N-2-bromoethylbenzamides. Heine Harold W.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 4, 907—909 (англ.)

Измерена скорость метанолиза N-(2-бромэтил)-бензамида (**I**), N-2-бромэтил-*п*-хлор (**II**) и *п*-нитробензамидов. Р-ция идет по ур-нию 1-го порядка, для **I** при 22,90° $k = 2{,}31 \cdot 10^{-5}$ сек$^{-1}$. Введение в бензольное ядро электроноакцепторных заместителей замедляет р-цию. Продуктами метанолиза **II** являются N-(2-метоксиэтил)-2-хлорбензамид (**III**) и (в зависимости от метода разделения) либо *п*-хлорфенилоксазолинийбромид (**IV**), либо бромгидрат 2-аминоэтил-*п*-хлорбензоата (**V**). Скорость р-ции **II** не меняется в присутствии ацетата, хотя продуктом р-ции является 2-*п*-хлорфенил-2-оксазолин (**VI**). Стадией, определяющей скорость р-ции метанолиза **II**, является внутримолекулярное нуклеофильное замещение галоида на бензамидную группу с образованием иона оксазолиния. Этот ион далее может реагировать с CH_3OH, H_2O или CH_3COO^-, давая соответственно **III**, **V** и **VI**. Из 0,10 моля 2-метоксиэтиламина в 150 *мл* воды, 19,25 *г* *п*-ClC_6H_4COCl в 50 *мл* C_6H_6 и 4,4 *г* NaOH в 95 *мл* воды получен **III**, выход 20,1 *г* (неочищ.), т. пл. 97—98° (из водн. сп.). Аналогично, из 21,4 *г* *п*-$NO_2C_6H_4COCl$ получен N-2-метокси-*п*-нитробензамид, выход 18,2 *г* (неочищ.), т. пл. 112—113°. Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 34256. Г. Балуева

51124. Электрофильное замещение. Часть III. Нитрование фенантрена. Дьюар, Уорфорд (Electrophilic substitution. Part III. The nitration of phenanthrene. Dewar M. J. S., Warford E. W. T.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3570—3572 (англ.)

С помощью фенантрена (**I**), меченного C^{14} в положении 9, исследовано соотношение между мононитропроизводными, образующимися при нитровании HNO_3 избыточного кол-ва **I** в среде $(CH_3CO)_2O$. В интервале 0—35° содержание изомеров в продукте р-ции мало зависит от т-ры и в среднем составляет 26, 5, 22, 6 и 34% соответственно для 1-, 2-, 3-, 4- и 9-нитрозамещ. **I**. Приблизительное равенство кол-в 1- и 9-изомеров соответствует близости вычисленных коэф. реакционной способности (КРС) для положений 1 и 9. Отношение кол-в 9- и 2-изомеров (разность КРС 0,36) близко к отношению кол-в α- и β-нитропроизводных нафталина (разность КРС 0,31) (см. часть II, РЖХим, 1957, 47935). Пониженная реакционная способность положения 4 объясняется стерич. препятствиями. По сравнению с выходом 1- и 9-изомеров (КРС, 1,86 и 1,80) выход 3-изомера (КРС 2,04) завышен, что объясняется наличием в более реакционноспособных позициях 1 и 9 стерич. препятствий, полностью отсутствующих в положении 3. Анализ продуктов р-ции производился методом изотопного разбавления. Пробу продуктов, полученных при нитровании **I**-(9-C^{14}), смешивали с четырехкратным кол-вом неактивного образца мононитропроизводного (РЖХим, 1956, 50725), на содержание которого производился анализ. И. Моисеев

51125. Электрофильное замещение. Часть IV. Нитрование дифенила, хризена, бензо-(а)-пирена и антантрена. Дьюар, Мол, Эрч, Уорфорд (Electro-

philic substitution. Part IV. The nitration of diphenyl, chrysene, benzo-(a)-pyrene, and anthanthrene. Dewar M. J. S., Mole T., Urch D. S., Warford E. W. T.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3572—3575 (англ.)

Исследованы продукты нитрования HNO_3 дифенила (I), хризена (II), бензо-(а)-пирена (3,4-бензопирена) (III) и антантрена (IV) в среде $(CH_3CO)_2O$ при 0°. При нитровании I получена смесь, содержащая 2- и 4-нитрофенил в отношении 3,3 : 1. Из продуктов р-ции II выделен 6-нитрохризен (73—90%) и изомер с т. пл. 205°, который, как предполагается на основании значений коэф. реакционной способности (КРС), представляет собой 1-нитрохризен. При р-ции III помимо 6-нитробензо-(а)-пирена образуется небольшое кол-во изомера с т. пл. 250—252°, которому на основании значений КРС приписывается строение 1- или 3-нитробензо-(а)-пирена. В случае IV предполагается, что при нитровании образуются 6-нитроантрантрен (т. пл. 264°, в конц. H_2SO_4, так же как полученный из него восстановлением амин (РЖХим, 1957, 15314), разлагается с образованием зеленого р-ра антантрона) и 1- или 3-изомер (разл. 225°, в H_2SO_4, образует красный р-р соответствующего нитроантантрена, не изменяющегося даже при 200°). Продукты р-ции во всех случаях разделились с помощью хроматографии на Al_2O_3 из р-ров в бензоле и петр. эфире. Состав продукта р-ции I определен измерениями УФ-спектров. И. Моисеев

51126. Электрофильное замещение. Часть V. Конкурирующие нитрования. Дьюар, Мол, Уорфолд (Electrophilic substitution. Part V. Competitive nitrations. Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3576—3580 (англ.)

С целью определения относительной реакционной способности полициклич. углеводородов (УГ) в р-ции нитрования исследовано нитрование HNO_3 смесей нафталина (I) с пиреном (II), хризеном (III), бензо [а]-пиреном, антантреном (IV), периленом, фенантреном-[9C^{14}] (V), бензолом (VI), трифенилом (VII) и короненом, а также смесей V с II, III, VI, VII и дифенилом в среде $(CH_3CO)_2O$ при 0°. В предположении, что во всех случаях нитрует один и тот же агент и скорость р-ции подчиняется ур-нию первого порядка относительно конц-ии УГ, из эксперим. данных вычислены отношения $k_{УГ}/k_I$ и $k_{УГ}/k_V$ ($k_{УГ}$ и k_I — константы скорости параллельных р-ций нитрования УГ и I, $k_{УГ}$ и k_V — то же для смесей УГ и V). Значения $k_{УГ}/k_I$ изменяются в пределах от 0,0025 в случае VI до 290 в случае IV. Отношение $k_{УГ}/k_V$ изменяется симбатно $k_{УГ}/k_I$, эксперим. значение k_I/k_V составляет 1,3. Продукты р-ции отделялись от исходных с помощью хроматографии. И. Моисеев

51127. Электрофильное замещение. Часть VI. Нитрование ароматических углеводородов; парциальные факторы скорости и их интерпретация. Дьюар, Мол, Уорфорд (Electrophilic substitution. Part VI. The nitration of aromatic hydrocarbons; partial rate factors and their interpretation. Dewar M. J. S., Mole T., Warford E. W. T.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3581—3586 (англ.)

Из эксперим. данных (РЖХим, 1957, 36793, 47935, 51124—51126) вычислены парц. факторы скорости (ПФС) для наиболее реакционноспособных позиций дифенила (I), нафталина, фенантрена (II), пирена (III), трифенилена (IV), хризена, перилена, бензо-(а)-пирена, коронена, антантрена (V). Значения ПФС лежат в пределах от 18 для положения 4 в I до 156 000 для позиций 6 в IV (ПФС бензола (VI) принято равным 1). Между значениями логарифма ПФС ($\lg k$) и коэф. реакционной способности (N) существует линейная зависимость в соответствии с ур-нием (РЖХим, 1957, 36793) $\lg k_i / k_0 = \beta'(N_i - N_0)/RT$ (1), при $\beta = -6{,}0$ *ккал/моль* (k_0 и N_0 относятся к V). Отклонения от ур-ния (1) наблюдаются в случае VI и V. В случае III ур-ние (1) не выполняется, на что указывает отсутствие 4-нитрокоронена в продуктах р-ции. Значения ПФС для позиций типа α-нафталиновых лежат выше теоретич. прямой, а ПФС для более затрудненных позиций типа β-нафталиновых обладают несколько бо́льшими значениями ПФС. Эквивалентные кол-ва 1- и 2-нитротрифенилена, полученные при р-ции IV, указывают на то, что позиции типа 4 в II подвержены стерич. затруднениям. Показано, что в случае р-ции метилирования (РМ) (РЖХим, 1957, 22394) и трихлорметилирования (РТ) (РЖХим, 1953, 1614) выполняется ур-ние (1) при значениях β соответственно −3,2 *ккал/моль* и −6,0 *ккал/моль*. Авторы полагают, что низкие значения β′ трудно объяснить с позиций переходного состояния, в котором замещаемый атом и вступающий реагент X связаны с атомом С нормальными σ-связями (Wheland, J. Amer. Chem. Soc., 1942, **64**, 900), даже если учесть гиперконъюгацию между тетраэдрич. группой $>$CHX и соседней ароматич. системой. Предполагается, что в переходном состоянии связь C—X слабее и длиннее связи C—M так, что гибридизация атома С является промежуточной между sp^2 и sp^3. Соответственно этому значению β′ определяется соотношением $\beta' = \beta - \beta_X$, где β — обычное значение резонансного интеграла −20 *ккал/моль*, β′ — резонансный интеграл между соседними атомами С в переходном состоянии для замещения. Значение β_X зависит от степени изменения гибридизации sp^2 в переходном состоянии и является характеристикой данного реагента X. В случае более экзотермич. р-ции с реагентом Z за счет выделения бо́льшего кол-ва энергии, сопровождающего образование связи C—Z, или частичной сольватации, переходное состояние будет достигаться при меньших нарушениях sp^2 гибридизации, вследствие чего $|\beta_Z| > |\beta_X|$ и $|\beta'|$ в случае X больше, чем в случае Z. Из ур-ния (I) следует, что отношение ПФС для двух позиций углеводорода меньше в случае более активного реагента, что подтверждается в случае РМ и РТ, где трихлорметилрадикалы являются менее активными агентами за счет мезомерной стабилизации и отталкивания между атомами Cl, препятствующего образованию тетраэдрич. конфигурации в продукте $RCCl_3$. И. М.

51128. Электрофильное замещение. Часть VII. Скорость хлорирования ароматических углеводородов. Дьюар, Мол (Electrophilic substitution. Part VII. Rates of chlorination of aromatic hdyrocarbons. Dewar M. J. S., Mole T.), J. Chem. Soc., 1957, Jan, 342—344 (англ.)

Измерены скорости хлорирования при 25° в CH_3COOH и в $CCl_4 + CH_3COOH$ (3 : 1) ряда ароматич. углеводородов (в скобках даны значения констант скорости в молях^1 сек$^{-1}$) : C_6H_6 ($6 \cdot 10^{-7}$, —); дифенила ($6{,}9 \cdot 10^{-4}$, $9 \cdot 10^{-7}$); нафталина ($6{,}3 \cdot 10^{-2}$, $1{,}9 \cdot 10^{-4}$); фенантрена ($2{,}9 \cdot 10^{-1}$, $1{,}3 \cdot 10^{-3}$); трифенилена ($2{,}2 \cdot 10^{-2}$, —); пирена (—, $7{,}1 \cdot 10^{-1}$). Р-ция протекает по ур-нию второго порядка. Результаты сопоставлены с данными по нитрованию (часть VI) и показано, что логарифм константы скорости хлорирования находится в линейной зависимости от значения логарифма относительной константы скорости нитрования. Вычислены значения фактора β для хлорирования в CH_3COOH 11 *ккал/моль*, в $CCl_4 + CH_3COOH$ 13 *ккал/моль*. В. Антоновский

51129. Электрофильное замещение. Часть VIII. Нитрование бензофурана и новый метод ультрафиолетового спектрофотометрического анализа смесей. Дьюар, Эрч (Electrophilic substitution. Part VIII. The nitration of dibenzifuran and a new method of

ultraviolet spectrophotometric analysis of mixtures. Dewar M. J., S., Urch R. S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 345—347 (англ.)

При нитровании дибензофурана в $(CH_3CO)_2O$ получен продукт, состоящий из 20% 1-, 40% 2- и 40% 3-нитродибензофурана (при 25° и максим. конверсии 15%). Соотношение изомеров определено с помощью разработанного авторами метода спектрофотометрич. анализа, использующего всю ультрафиолетовую область спектра. В. Антоновский

51130. Бензоилоксилирование, галогенирование и фенилирование ароматических соединений бромидом дибензоата серебра и йодидом дибензоата серебра Брейс-Смит, Кларк (Benzoyloxylation, halogenation, and phenylation of aromatic compounds by silver bromide dibenzoate and silver iodide dibenzoate. Bryce-Smith D., Clarke Peter), J. Chem. Soc., 1956, July 2264—2272 (англ.)

Br_2 и J_2 смешивались в эквимолекулярных отношениях с бензойнокислым серебром (I) в среде различных ароматич. соединений ($C_6H_5NO_2$ (II), C_6H_5Cl (III), C_6H_6 (IV), *трет*-бутилбензол (V), анизол (VI)). Ссылаясь на литературные данные, авторы полагают, что в таких смесях содержатся комплексы $(C_6H_5CO_2)_2AgBr$ и $(C_6H_5CO)_2AgJ$. Бром, прибавляемый по каплям к взвеси I в ароматич. р-рителе, реагирует при ~ 20° (для II 45°) почти мгновенно. Чтобы избежать прямого бромирования, V и VI обрабатывались смесью Br_2 и I, полученной отдельно в *н*-пентане. Смеси J_2 и I реагируют при 80—132°. Исследование выделенных продуктов показывает, что р-ция идет как фенилирование, бензоксилирование и галогенирование ароматич. субстрата. Выходы соответствующих продуктов различны для Br_2 и J_2 и связаны с нуклеофильностью ароматич. соединения. Выходы C_6H_5Ar, C_6H_5COOAr и ArBr(ArJ) составляют последовательно: при действии смеси (Br + I) на II 4, 9, 0; на III 0, 25, 0; на IV 0, 25, 2; на V 0, 6, 3; на VI 0, 1, 21,5; при действии смеси (J_2 + I) на II 17,5, 13,5, 0; на III 21, 8, 0; на IV 25, 1, 0,5; на VI 0,1, 37,5. Фенилирование является, по-видимому, гомолитич. р-цией, протекающей путем образования радикалов при термич. разложении комплексов I с галогеном. Это подтверждается тем, что отношения кол-в *о*-, *м*- и *п*-изомеров (60 : 24 : 16), образующихся при действии Br_2 + I на C_6H_5Cl, очень близки к соотношениям изомеров, наблюдаемых при действии на III перекиси бензоила. Бензоксилирование, как и галогенирование, имеет характер электрофильного замещения, что подтверждается тем, что бензоксилирование II дает только мета-замещенное. Авторы обсуждают взгляды Брауна и Нелсона (РЖХим, 1954, 44564) и Инголда по вопросу о значении относительной активности электрофильных агентов и влияния замещающих групп при ароматич. замещениях. Делается вывод, что в этих р-циях, особенно при гомолитич. замещении, имеет значение сопряжение в переходном комплексе. Е. Ш.

51131. К вопросу о механизме реакции Гофмана. Каневская С. И., Яскина Д. С., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 65—68

При взаимодействии амида β-фенил-β-(N-фенил-N-бензоиламино)-пропионовой к-ты (I) и KOBr образуется β-фенил-β-(N-фенил-N-бензоил)-этилендиамин (II), а не соответствующий глиоксалидон. На основании этого авторы считают, что образование глиоксалидонового цикла из амидов ацилированных β-аминокислот по Гофману протекает не через внутримолекулярную циклизацию промежуточных солей карбаминовых к-т, а в результате внутримолекулярной изомеризации промежуточных изоцианатов по схеме: R'CONHCH(R)-$CH_2N=C=I \rightarrow$ CONHCH$_2$CH(R)NCOR', с последующим отщеплением COR'-группы. К р-ру 6 *г* β-фенил-β-(N-фениламино)-пропионовой к-ты в 9 *мл* хинолиновых оснований (т. кип. 187—189°) добавляют 6 *мл* C_6H_5COCl, через 26 час. смесь выливают по каплям в 100 *мл* 2%-ной HCl, осадок переосаждают из 7%-ной $NaHCO_3$ 20%-ной HCl, выход β-фенил-β-(N-фенил-N-бензоиламино)-пропионовой к-ты (III) 70%, т. пл. 163—164° (из водн. сп., 1 : 2). 2,4 *г* III и 1,5 *мл* $SOCl_2$ нагревают 2 часа 15 мин. при 39—40°, избыток $SOCl_2$ отгоняют, остаток, растворенный в $CHCl_3$, приливают к насыщ. аммиаком $CHCl_3$, через 12 час. отделяют NH_4Cl, получают I, т. пл. 155—156°. К р-ру KOBr (из 0,606 *г* KOH, 2,91 *мл* воды и 0,093 *мл* Br_2) прибавляют 0,3 *г* I, через 2 часа смесь нагревают 6 мин. при 80°, выход II 0,16 *г*, т. пл. 168,5—169,5° (из водн. сп., 1 : 1). И. Цветкова

51132. Повторное исследование щелочного расщепления α-арилбензоинов. Истхем, Хаффейкер, Рон, Коллинс (A reinvestigation of the alkaline cleavage of α-arylbenzoins. Eastham Jerome F., Huffaker James E., Raaen Vernon F., Collins Claik J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 17, 4323—4328 (англ.)

Вопреки ранее сделанному наблюдению (Sharp D. B. Miller E. L., J. Amer. Chem. Soc., 1952, 74, 5643), авторы установили, что при взаимодействии *о*-толилмагнийбромида (I) и бензила (II) образуются два изомера: ход ~30%, и в большем кол-ве изомер *о*-$CH_3C_6H_4C(OH)$-$(C_6H_5)_2C(OH)COC_6H_4CH_3$-2 (III) с т. пл. 116—117°, вы-$(C_6H_5)COC_6H_5$ (IV) с т. пл. 82—83°. Строение III доказывалось: а) встречным синтезом из I и метилового эфира бензойной к-ты, а также из фенилмагнийбромида и 2-метилбензила, б) восстановлением его $LiAlH_4$ до гликоля *о*-$CH_3C_6H_4CH(OH)C(C_6H_5)_2OH$ (V) с последующим окислением V до бензофенона (VI) и *о*-толуиловой к-ты (VII) и в) данными УФ-спектра. Структура IV доказывалась аналогичным образом, причем при окислении гликоля, полученного из IV, выделена бензойная к-та и 2-метилбензофенон. При обработке IV спиртовой щелочью он изомеризуется в III, который расщепляется до бензгидрола (VIII) и VII без дальнейшей перегруппировки. Аналогично описанному, взаимодействие *м*-толилмагнийбромида или *п*-толилмагнийбромида (IX) с II сопровождается такой же перегруппировкой и получаемые продукты в каждом случае являются смесью двух возможных изомерных α-арилбензоинов: $ArC(C_6H_5)(OH)COC_6H_5$ (A) + $ArCOC(OH)$-$(C_6H_5)_2$ (Б), где Ar — *м*-толил, *п*-толил. Степень перегруппировки (СП) при р-ции Гриньяра определяли окислением CrO_3 смеси A и Б и выделением VI. Более точно СП при взаимодействии IX с II определяли восстановлением $LiAlH_4$ смеси A и Б до соответствующих гликолей. Кол-во гликоля из Б определялось методом изотопного разбавления и составляло 7,5%. Авторы использовали метод меченых атомов для определения СП при щел. расщеплении α-фенилбензоина (X), меченного C^{14} в карбониле и α-анизиланизоина (XI), содержащего C^{14} в *п*-метоксильной группе. Исследования показали, что за 2 часа в р-ре KOH в водн. CH_3OH X полностью расщепляется, причем СП составляет лишь 3% (выделенный VIII содержал 3% C^{14}, а бензойная к-та 97% C^{14}). В аналогичных условиях, но за 6 час. XI расщепляется лишь на 55% (определено по выходу анисовой к-ты), а СП оставшегося XI составляет 100%, что следует из данных молярных активностей продуктов р-ции. Для объяснения того, что СП при щел. расщеплении X значительно меньше, чем для XI или IV, но больше чем для III, авторы проводят аналогию между р-цией расщепления (РР) и р-цией перегруппировки (РП) с р-циями типа перегруппировки бензиловой к-ты и пинаколиновой перегруппировкой соответственно. По мнению авторов, повышение реакционной способности CO-группы должно способствовать РР, так как промежуточной ста-

дией этой р-ции является атака OH^- на карбонильный углерод, также и в случае перегруппировки типа бензиловой к-ты. Введение *n*-метоксильной группы в арил, соседний с CO, должно затруднять такую атаку. РП осуществляется через стадию миграции Ar с парой электронов, чему должно способствовать введение *n*-метоксильной группы в мигрирующий Ar, так же как и при пинаколиновой перегруппировке. Авторы отмечают также большую роль стерич. факторов в рассматриваемых р-циях, напр. *o*-метильная группа в **IV** должна затруднять РР и способствовать РП. Расщепление **III** без перегруппировки подтверждает, по мнению авторов, эти соображения. Е. Кронгауз

51133. **Нитрозоациламины и диазоэфиры. X. Изомеризация нитрозоациламинов в диазоэфиры и ее кинетика.** **Хейсген, Реймлигер** (Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester. X. Die Isomerisierung der Nitroso-acyl-alkylamine zu Diazo-estern und ihre Kinetik. Huisgen Rolf, Reimlinger Hans), Liebigs Ann. Chem., 1956, **599**, № 3, 161—182 (нем.)

Исследована кинетика перегруппировки (ПГ) некоторых нитрозо-N-ацетиламинов (НА) RN(NO)COR′ в диазоэфиры в р-ре псевдокумола и спирт. р-ре HCl. Значения констант скорости ПГ (КПГ) вычислены из эксперим. данных по скорости выделения N_2 в предположении, что ПГ является самой медленной стадией из р-ций, протекающих при разложении НА. Скорость термич. ПГ подчиняется ур-нию первого порядка. При $R = C_6H_5CH_2$ значения КПГ (при 70°) возрастают в ряду R = H (**I**) < CH_3 (**II**) < C_2H_5, *н*-C_3H_7, $C_{15}H_{31}$ < < $CH(CH_3)_2$ (**III**) < $C(CH_3)_3$ (**IV**). Энергия активации (*E*, *ккал/моль*) падает в той же последовательности от значения 28,7 для **I** до 21,4 для **IV**. Значение *E* в случае $R' = OC_2H_5$ составляет 27,9. Значения КПГ нитрозо-N-бензилгалогенацетамидов несколько уменьшаются в порядке $R' = CH_2Cl > CH_2J > CH_2Br$ (E = 25,2—24,5, lg*A* = 12,2—11,6) и так же, как в случае $R' = C_6H_5$ (**V**) и *n*-NO_2—C_6H_4 (*E* 26,1, 27,6, lg*A* 13,1, 14,2) имеют промежуточное значение между КПГ **II** и **III**. В ряду нитрозо-N-алкилбензамидов КПГ возрастают в порядке $R = CH_2COOC_2H_5$ (**VI**) ≪ CH_3 < C_2H_5 < < *н*-C_4H_9 < $C_6H_5CH_2$ ≪ $CH(CH_3)_2$ (**VII**) < C_6H_{11} (**VIII**) ≪ C_6H_5 (**IX**) (*E* и lg*A* для **VI** 31,4 и 13,2, **IX** 21,2 и 13,0). В ряду нитрозо N-метилациламинов КПГ возрастают в последовательности $R' = OC_2H_5$ (**X**) ≪ NH_2 (**XI**) < $NHCOCH_3$ (**XII**) (*E* 30—24,2, lg*A* 12,4—11,4). Значения *E* и lg*A* для нитрозо-N-циклогексилацетамида составляют 23,3 и 12,9. Предполагается, что р-ция протекает через переходное состояние (**XIII**), переход в которое связан с потерей энергии амидомезомерии реагирующей молекулы. Рост КПГ в ряду $R' = CH_3$, C_2H_5, *н*-C_3H_7, $C_{15}H_{31}$

(структурная формула) XIII

объясняется уменьшением энергии амидомезомерии. На основании сравнения КПГ для $R' = C_2H_5$ и CH_2X (X = Cl, Br, J) сделан вывод о том, что полярный эффект имеет второстепенное значение для кинетики р-ции. Развито представление, согласно которому из-за частичной двоесвязности связей CN и NN в основном состоянии имеет место заметный барьер вращения вокруг этих связей, что делает возможным существование четырех конфигураций НА, отвечающих комбинациям *цис-* и *транс*-расположения R и R′ относительно C—N-связи и COR′ и O (из группы N=O) относительно связи N—N. Энергетически наиболее выгодной является конфигурация *транс-транс* благодаря миним. отталкиванию групп NCOR′ и N=O, в этом положении наименее выгодной *цис-цис*. Увеличение объема групп R и R′ при замещении в α-положении мало влияет на энергию переходного состояния, но делает менее выгодной *транс-транс*-конфигурацию за счет стерич. отталкиваний или нарушения копланарности групп R с остатком молекулы, за счет чего повышается энергетич. уровень основного состояния и тем самым снижается активационный барьер. Этим объясняются повышенные значения КПГ в случае **III**, **IV**, **V**, **VII** и близкие значения КПГ в случае **III** и **V**. Предполагается, что нитроазоцетамид из-за копланарности групп C_6H_5 и $CH_3CON(NO)$, необходимой для анилино-мезомерии, не может находиться в *транс-транс*-конфигурации и принимает *транс-цис*-форму, чем объясняется пониженное значение *E* 21,7 (Liebigs Ann. Chem., 1951, **574**, 157) против 28,2 для **II**. Повышенное значение *E* в случае **X** объясняется тем, что в этом случае переход в **XIII** связан с дополнительной потерей энергии мезомерии в группе $COOC_2H_5$. Повышенные значения КПГ в случае **XI** и **XII** объясняются частичным изменением механизма р-ции и протеканием параллельно процесса со сдвигом группы NO, повышающим общую скорость выделения N_2. Для объяснения пониженного значения КПГ **VI** высказано предположение, что ПГ в данном случае не является стадией, лимитирующей р-цию. В спирт. р-ре HCl при 35° скорость разложения нитрозопирролидона (**XIV**) пропорциональна конц-ии HCl и **XIV** в первой степени. В случае нитрозокапролактама в этих условиях наряду с бимолекулярной р-цией имеет место мономолекулярный некатализируемый распад, а в случае нитрозоциклогептанонизоксима скорость р-ции не зависит от присутствия к-ты. Значения бимолекулярных констант ($k_2 \cdot 10^3$ *лсек*$^{-1}$*моль*$^{-1}$) при 35° в р-ре спирта в случае НА с *цис-транс*-конфигурацией: нитрозопиперидона, нитрозокапролактама составляют 11—12 и превышают в ~ 40 раз значения k_2 для *транс-транс*-НА: нитрозоэкзальтонизоксима, нитрозо-N-метилацетамида (**XV**), нитрозо-N-этил-*н*-бутирамида (**XVI**). Исключение составляет нитрозо-N-метилформамид (**XVII**) (k_2 = 33,6). Между значениями k_2 и значениями констант скорости распада НА в щел. среде (Angew. Chem., 1950, **62**, 369; Liebigs Ann. Chem., 1951, **573**, 163) имеет место симбатность. Предполагается, что лимитирующей стадией кислотнокатализируемого распада является р-ция $R'CON + R{=}NOH + C_2H_5OH \rightarrow$ $\rightarrow R'COOC_2H_5 + RN{=}NOH + (H^+)$. Повышенные скорости р-ции в случае *цис-транс*-НА объясняются их повышенной основностью. Нитрозированием соответствующих амидов к-т с помощью нитрита натрия в разб. H_2SO_4 получены **X**, **XI**, **XII**, **XV**. Нитрозированием двуокисью азота в эфир. р-ре получены **XV**, **XVI**, **XVII** и нитрозо-N-*н*-бутилбензамид. Действием нитрозилхлорида в смеси лед. CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COOK и P_2O_5 получены **VII**, **VIII**, а также нитрозо-N-бензилхлор- и -трихлорацетамиды (последний в чистом виде не выделен, разл.). Остальные нитрозо-N-алкилбензамиды и -N-бензилациламиды а также N-метил-*n*-нитробензамид (т. пл. 83,5° с разл.) получены обработкой соответствующих амидов к-т двуокисью азота в лед. CH_3COOH в присутствии $(CH_3CO)_2O$. Сообщение IX см. РЖХим, 1956, 3905. И. Моисеев

51134. **Нитрозоациламины и диазоэфиры. XI. Распад алкилдиазоэфиров в органических растворителях.** **Хейсген, Реймлингер** (Nitroso-acyl-amine und Diazo-ester. XI. Der Zerfall der Alkyl-diazoester in organischen Lösungsmitteln. Huisgen Rolf, Reimlinger Hans), Liebigs Ann. Chem., 1956, **599**, № 3, 183—202 (нем.)

Исследован термич. распад N-нитро-N-бензилбензамида (**I**), N-нитрозо-N-метилбензамида (**II**), N-нитрозо-N-циклогексилацетамида (**III**), N-нитрозо-N-метилуретана (**IV**), N-нитро-N-метилмочевины (**V**), N-нитрозо-N-*l*-α-фенилэтилацетамида (**VI**) в органич.

р-рителях, и кинетика р-ции бензойной (**VII**) и *п*-нитрозобензойной (**VIII**) к-т с **II**, нитрозо-N-метил-*п*-нитрозобензамидом (**IX**) и CH_2N_2. При распаде **I** в бензоле при 60—80° получен с выходом 86% бензилбензоат (**X**) и 7% **VII**. В присутствии β-нафтола (**XI**), наряду с этими продуктами образуется 2-бензилоксинафталин. При р-ции **I** в кипящем метаноле, кроме **X** и **XII**, получен бензилметиловый эфир. При разложении **II** в р-ре толуола получен лишь метилбензоат (**XII**), р-ция метилирования толуола не имеет места, что объясняется низкой основностью толуола. При р-ции **III** в бензоле получен с выходом 36% циклогексилацетат и 44% циклогексена, при распаде **VI** установлено образование стирола, что объясняется распадом соответствующего диазоэфира с элиминацией олефина. При р-ции **V** при 80° в р-ре толуола, содержащего 10% **XI**, наряду с 2-метоксинафталином образуется β-нафтиловый эфир N-метилкарбаминовой к-ты (**XIII**), идентичный полученному из β-нафтилового эфира хлормуравьиной к-ты и метиламина. Образование **XIII** объясняется последовательностью р-ции $\mathbf{V} \rightarrow CH_3NHCONH(NO) \rightarrow CH_3NHCON{=}NOH \rightarrow CH_3N{=}C{=}{=}O + H_2O + N_2$ и последующим взаимодействием CH_3NCO с **XI**. В отсутствие **XI** при распаде **V** образуется более 30% триметилового эфира изоциануровой к-ты, что объясняется тримеризацией CH_3NCO. При р-ции **IV** с **XI** в кипящем толуоле получен 2-метоксинафталин. Распад оптич. активного **VI** в бензоле приводит к образованию 74% *l*-α-фенилэтилацетата и 24% *d*-α-фенилэтилацетата. При проведении разложения нитрозоациламинов, а также нитрозоизопропилацетата (**XIV**) в присутствии стирола или акрилонитрила наблюдается образование небольших кол-в полимеров. Однако, по мнению авторов, распад диазоэфира, образовавшегося из **XIV** по радикальной схеме, исключается на том основании, что способность этого соединения к инициированию полимеризации зависит от т-ры и, возможно, обязана сопутствующим примесям. В случае очищенного кристаллизацией **VI** полимеризация не наблюдается. При взаимодействии нитрозоэтилацетамида с α-пикрил-β,β-дифенилгидразилом при 60° в бензоле наблюдается обесцвечивание в течение нескольких минут, хотя изомеризация в диазоэфир в этих условиях не имеет места. Предполагается, что аналогичное окислительное взаимодействие нитрозосоединения с винилмономером может явиться причиной полимеризации. Авторы полагают, что р-ция протекает через промежуточное образование ионной пары (**XV**), мономолекулярный распад которой приводит к образованию эфира с сохранением конфигурации в радикале R и молекулы N_2. Предполагается также возможным равновесие между **XV** и диазоалканом и карбоновой к-той, сдвинутое в сторону **XV**. Алкилирование р-рителя, наблюдавшееся при распаде диазоэфиров в метаноле, объясняется диссоциацией **XV** и последующим S_N1 распадом сольватированного диазониевого иона. Образование эфиров **XI** объясняется замещением карбоксилатного иона в **XV** молекулой **XI**. При распаде **II** в присутствии **VIII** получен **XII** и метиловый эфир *п*-нитробензойной к-ты (**XVI**). В присутствии 3,5-динитробензойной к-ты получен ее метиловый эфир с выходом, повышенным по сравнению с **XVI**. Отноше-

$RN^+{\equiv}N$; $R'{-}C(O)O^-$ **XV**

$H(\ldots OC(O)R'_2)_2$; $CH_3N^+{\equiv}N$ **XVII**

ние констант скоростей образования **XII** (k_1) и **XVI** (k_2) при р-ции **VII** с **IX** или **VIII** с **II** в ксилоле при 90° в обоих случаях, так же как при р-ции CH_2N_2 с эквивалентными кол-вами **VII** и **VIII** при −10°, составляет $k_2/k_1 \approx 2{,}54$. Предполагается, что р-ция **VII** или **VIII** с CH_2N_2 также протекает через промежуточное образование **XV**, мономолекулярный распад которой приводит к образованию **XII** в случае **VII** и **XVI** в случае **VIII**. Образование **XII** при р-ции **IX** в присутствии **VII** объясняется взаимодействием **XV**, образовавшейся из **IX**, с **VII** через (**XVII**), в которой два аниона к-т связаны водородным мостиком. Аналогично объясняется образование **XVI** при р-ции **IX** с **VIII**.

И. Моисеев

51135. Распад арилазотриарилметанов. **Д е й в и с, Х е й, В и л ь я м с** (The decomposition of arylazotriarylmethanes. D a v i e s G. L., H e y D. H., W i l i a m s G a r e t h H.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4397—4408 (англ.)

Изучена кинетика распада фенилазотрифенилметана $C_6H_5N{=}NC(C_6H_5)_3$ (**I**) в различных р-рителях и арилазотриарилметанов $XC_6H_5N{=}NCR_3$ (**II**) в толуоле. Р-ция мономолекулярна и имеет первый порядок. Проведением распада **I** в присутствии йода показано, что кинетика р-ции не зависит от последующих р-ций свободных радикалов. Радикалы, образующиеся при распаде **I** по схеме: $\mathbf{I} \rightarrow C_6H_5N{=}N\cdot + \cdot C(C_6H_5)_3$; $C_6H_5N{=}{=}N\cdot \rightarrow C_6H_5\cdot + N_2$, вступают в р-цию замещения с р-рителем, причем выделяющийся водород восстанавливает трифенилметил в трифенилметан, а в нитробензоле, получаются небольшие кол-ва анилина. Первая стадия р-ции протекает очень быстро и скорость р-ции определяется скоростью второй стадии. Ниже приводятся **I** или X, R для **II**, р-ритель, E *ккал/моль*$^{-1}$ и ΔS *кал/градус*$^{-1}$: **I**, толуол, 27,4±0,6, 8±2; **I**, нитрометан, 28±1, 10±3; нитробензол, 27±1, 7±3; **I**, CH_3COOH, 27±1, 7±3; **I** *н*-C_3H_7OH, 31,±2, 19±6; *п*-CH_3, C_6H_5 (здесь и далее — в толуоле); 25,2±0,6, 2±2; *п*-Cl, C_6H_5, 27,3±0,6, 7±2; *п*-Br, C_6H_5, 27,8±0,6, 8±2; *п*-NO_2, C_6H_5, 29,3±0,6, 11±2; *м*-CH_3, C_6H_5, 29,2±0,6, 14±2; *м*-Cl, C_6H_5, 29,8±0,6, 14±2; *м*-NO_2, C_6H_5, 30,5±0,6, 15±2; C_6H_5, *п*-$CH_3C_6H_4$, 27,5±0,6, 9±2; C_6H_5, *п*-ClC_6H_4, 26,0±0,6, 6±2. Завышенные величины E и ΔS распада в *н*-C_3H_7OH объясняются образованием водородной связи $C_3H_7OH \ldots N({=}NC_6H_5)C(C_6H_5)_3$. Влияние заместителей и р-рителей на параметры активации рассматривается с точки зрения резонанса и сольватации.

Ю. Сорокин

51136. Реакции соединений двухвалентного углерода. Реакционная способность олефинов в реакциях с дибромкарбеном. **С к е л л, Г а р н е р** (Reactions of bivalent carbon compounds. Reactivities in Olefin-dibromocarbene reactions. S k e l l P h i l i p S., G a r n e r A l b e r t Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5430—5433 (англ.)

Определялась относительная скорость образования 1,1-дибромциклопропанов (**I**) при р-ции олефинов (**II**) с $CHBr_3$ в присутствии *трет*-C_4H_9OK. Скорость р-ции падает в ряду тетраметилэтилен > триметилэтилен > > анетол > изобутилен 1,1-дифенилэтилен > бутадиен > циклопентен > циклогексен = стирол > гексен-1 > аллилбензол > винилбромид. Между реакционной способностью **II** в р-ции присоединения: CBr_2, в р-ции бромирования (Anantakrishnan S. V., Ingold C. K., J. Chem. Soc., 1935, **984**, 1396) и р-ции Прилежаева (Swern D., J. Amer. Chem. Soc., 1947, **69**, 1692) имеется определенная связь, однако такой связи не обнаруживается при сравнении скоростей присоединения $:CBr_2$ и $\cdot CCl_3$ к **II** (РЖХим, 1954, 46253). Это показывает, что присоединение $:CBr_2$ по двойной связи $R_2C{=}CR_2$ происходит через 3-центровый активный комплекс (А) как электрофильная р-ция и что образование бирадикала $\cdot CR_2{-}CR_2{-}Br_2C\cdot$ является мало вероятным (ср. РЖХим, 1957, 47823). Свободная электронная пара невозбужденной молекулы $:CBr_2$ занимает, вероятно, одну sp^2-орбиту, в то время как p-орбита,

расположенная перпендикулярно плоскости молекулы, остается незаполненной, перекрывается с парой электронов атомов Br. Получены следующие I (приводятся заместители в I, выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{25}D$ и относительная реакционная способность исходного II): 2,2,3,3-тетраметил, 54,0, 93—94/22, —, 3,5 (т. пл. 77—78°);

R_2C — CR_2 … CBr_2 (A)

2,2,3-триметил, 66,0, 83/24, 1,5134, 3,2; 2-(4-метоксифенил)-3-метил, ~46,9, 155 (разл.), —, 1,2; 2,2-диметил, 65,1, 65—66/27, 1,5110, 1,00; 2,2-дифенил, 66,2, —, —, 0,8 (т. пл. 151—152°); 2-винил, 72,0, 70/26, 1,5412, 0,5; (6,6-дибромбицикло-[3,1,0]-гексан), 54,2, 110/11, 1,5744, 0,5; (7,7-дибромбицикло-[4,1,0]-гептан), 42,7, 79—80/2, 1,5560, 0,4; 2-фенил, 36,5, 94/2, 1,5963, 0,4; 2-*н*-бутил, 14,0, 120—122/58, 1,4905, 0,07; 2-бензил, 13,3, 104—106/1, 1,5801, 0,02; $CH_2=CHBr$ реагировал очень медленно.

А. Савицкий

51137. Димеризация ацетилцианида. Тейт, Бартлетт (The dimerization of acetyl cyanide. Tate Bryce E., Bartlett Paul D.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5575—5580 (англ.)

Изучены свойства CH_3COCN (I) и его превращение α,α-дицианоэтилацетат $CH_3C(CN)_2OCOCH_3$ (II). I — как ивный ацетилирующий агент, с CH_3OH дает метиловый эфир уксусной к-ты, выход 63%, с третичным бутанолом — трет. бутиловый эфир уксусной к-ты с выходом 19%. ИК-спектр не обнаруживает в I енольной формы. Превращение I в II (25°) идет в две стадии: $I + CN^- \rightleftarrows CH_3C(CN)_2-O^-$ (A); $A + I \rightarrow II + CN^-$. I в CH_3COOH с ацетатом натрия, как катализатором, переходит в II с выходом 21%; с триэтиламином в нитрометане, хлорбензоле и ацетонитриле (III) выход II составляет 52,61 и 68% соответственно. Кинетика превращения I во II измерялась по уменьшению абсорбции при 304 *мμ* (р-ритель III). I в III с пиридином (0,136 *M*) показывает увеличение оптич. плотности, что указывает на преобладание других р-ций над р-цией димеризации. В присутствии 0,5 *M* HCN и конц-ии пиридина вплоть до 0,137 *M* оптич. плотность в ходе р-ции уменьшается. Исследована зависимость скорости р-ции от конц-ии HCN, пиридина и солей пиридиния. Увеличение в 5,2 раза конц-ии HCN увеличивает в 4,4 раз константу скорости первой быстрой р-ции первого порядка (K_1) и в 2,8 раза константу скорости второй медленной р-ции второго порядка (K_2). Увеличение конц-ии хлорида пиридиния в 5 раз уменьшает в 3,4 раза K_1 и в 2,7 раза K_2. Пятикратное изменение в конц-ии пиридина вызывает изменение в 4,9 раза в K_1 и в 4,6 раза в K_2. Замена хлорида пиридиния на перхлорат вдвое увеличивает скорость первой стадии. В р-рах, содержащих только I и хлорид тетраэтиламмония, оптич. плотность увеличивается. Влияние иона перхлората авторы связывают с изменением положения равновесия в р-ции: $C_5H_5N + HCN \rightleftarrows C_5H_5NH^+ + CN^-$ в результате солевого эффекта.

В. Якерсон

51138. Восстановление окиси углерода алюмогидридом лития. Мартин, Нил, Тернер (The reduction of carbon monoxide by lithium aluminium hydride. Martin J. F., Neale A. J., Turner H. S.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4428—4433 (англ.)

С помощью D и C^{14} исследовано восстановление окиси углерода $LiAlH_4$ до CH_3OH и CH_4. Р-р $LiAlH_4$ в тетрагидротетраоксифурфурилокси-тетрагидрапиране насыщался CO при 55—60°. Авторы полагают, что р-ция идет через комплексы (I), (II), (III) по схеме: $AlH_3 + :C\equiv O: \rightarrow H_3AlC\equiv O:$ I $\rightarrow H_3\overline{A}lCH_2OAlH_2$ II $\xleftarrow{ROD}$ A $\xrightarrow{H^-}$ DCH_2OD; II $\xrightarrow{H^0}$ $H_3\overline{A}lCH_3$ III $\xrightarrow{ROD}$ CH_3D. При алкоголизе комплексов II и III дейтерированным тетрагидрофуриловым спиртом (IV) образуется CH_2DOD и CH_3D. Такое распределение D указывает на образование CH_4 из III, а CH_3OH из II. В качестве побочного продукта образуется гликоль в кол-ве 0,03% от взятого CO. Дейтерированный IV приготовлен смешением 99,7% D_2O и IV. $C^{14}O$ получен действием 100%-ной H_2SO_4 на $HC^{14}O_2Na$.

А. Ясников

51139 К. Учебник по органической химии. 10 стереотипное изд. Бильман (Laerebog i organisk kemi 10. uforandrede udg. Biilmann Einar. 1956, 279 s. ill., 22,00 kr.) (датск.)

См. также: Новый журнал 50359. Строение органич. соед. 50400, 50433, 50459, 50473, 50476, 50480, 50484, 50486, 50492, 50533—50542. Реакционная способность 50401, 50402, 50404, 50415. Механизмы и кинетика р-ций **см. раздел** *Кинетика* и реферат 50403. Документация 50352.

СИНТЕТИЧЕСКАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Редакторы *М. А. Атабекова, Н. С. Вульфсон, Б. М. Дубинин, В. А. Загоревский, Я. Ф. Комиссаров, Г. Я. Кондратьева, И. Ф. Луценко, Л. А. Хейфиц*

51140. Термические превращения пентадиена-1,3 при различных давлениях. Шуйкин Н. И., Нарышкина Т. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 10, 1249—1255

Изучены термич. превращения пиперилена (I) при 450—550°, скорости подачи 3 час$^{-1}$ и давлениях N_2 20 *мл* и 15 *ат* в проточной системе с кварцем в качестве наполнителя, приводящие к смеси пентенов, гексенов, изопрена, циклопентадиена (II), алкилциклогексенов, ароматич. углеводородов и продуктов циклич. полимеризации I. С увеличением давления от 20 *мм* до 15 *ат* при 550° падает кол-во неизмененного I с 83,6% до 6,5% и возрастает содержание в продуктах р-ции ароматич. углеводородов $C_8 - C_{10}$ (при 20 *мм* образование ароматич. соединений незначительно). При повышении т-ры с 450 до 550° возрастает выход ароматич. углеводородов и газообразных олефинов, а содержание неизмененного I падает. Полученные конденсаты разгонялись на колонке и исследовались методом комб. расс. света; обнаружены пентен-1,2-метилбутен-1, *транс*-пентен-2, 2-метилбутен-1, изопрен, II, *транс*-пиперилен; фракции, содержащие ароматич. углеводороды и циклены, анализировались по спектрам комб. расс. смеси продуктов гидрирования и по результатам окисления ароматич. компонентов. Дана сравнительная характеристика процесса при различных давления (см. также РЖХим, 1955, 42888).

Ю. Охлобыстин

51141. Пропаргилалленовая перегруппировка при гетеролитических замещениях и при реакциях, сопровождающихся перемещением электронов. Годемар (Réarrangement propargyl-allénylique dans les substitutions hétérolytiques et dans les réactions de transfert électronique. Gaudemar Marcel), Ann. chimie, 1956, I, mars-avr., 161—213 (франц.)

Целью работы является выяснение возможности пропаргилалленовой перегруппировки (ПАП) при р-циях обменного разложения пропаргилбромида (I) и его гомологов с металлич. производными соединений с активным H, NH_3, реактивами Гриньяра (РГ) и при получении и превращениях Mg-, Al-, и Zn-производных I и его гомологов. ПАП наблюдалась при р-циях этих соединений с РГ, особенно в случае алифатич. РГ, при гидролизе и карбонизации $HC\equiv CCH_2MgBr$ (II). Раз-

работан метод получения $BrMgC{\equiv}CCH_2MgBr$ (**III**). **III** нормально реагирует с альдегидами и кетонами и служит исходным в-вом для синтеза α,β′-алкиндиолов. Пропаргилалюминийбромид (**IV**) и пропаргилцинкбромид (**V**) ведут себя подобно РГ; **IV** особенно пригоден для синтеза β-ацетиленовых спиртов из α-ацетиленбромидов (соответствующие хлориды не реагируют с Al). Исходные бромиды получались действием соответствующих спиртов на PBr_3 в присутствии пиридина (Kirrmann A., Bull. Soc. chim., 1926, **39**, 698). (В случае высших гомологов р-р спирта в 3 объемах эфира прибавляют постепенно при слабом кипении к PBr_3, выливают на лед.). Получены (перечисляются бромид, выход в %, т. кип. в °C): **I**, 80—85, 82—83, $n^{15}D$ 1,497, d_{15} 1,587; 3-бромбутин-1, 46, 50°/170 *мм*; 2-бромпентин-3 (**VI**), 63. 63°/70 *мм*, $n^{16}D$ 1,496, d_{16} 1,407; 2-бромоктин-3 (**VII**), 78, 80—82°/17 *мм*, $n^{15}D$ 1,480; 3-бром-1-фенилпропин-1, 97, 92/2 *мм*, 123/12 *мм*, $n^{12}D$ 1,625, d_{12} 1,400; 3-бром-1-фенилбутин-1, 89, 72°/0,1 *мм*, 132/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,605, d_{20} 1,329; 1-бром-1-фенилпропин-2 (**VIII**), 1-бром-1-фенилбутин-2. Последние два соединения не выделены в чистом виде, так как легко полимеризуются и для р-ции применялись их эфир. р-ры. При р-ции **I** с фталимидом калия (в сп.), C_4H_9ONa (в эф.), C_6H_5ONa, CH_3COONa, натрацетоуксусным эфиром (**IX**) и натрмалоновым эфиром получены соответственно (перечисляются продукт р-ции, выход в %, т. пл. в °C, т. кип. в °C, *nD, d*) : N-пропаргилфталимид, 147°, —, —, —; пропаргилбутиловый эфир, 45%, —, 126°, 1,416 (21°), 0,827 (21°); пропаргилфениловый эфир, 87%, —, 87°/15 *мм*, 1,537 (16°), 1,033 (16°), пропаргилацетат, 50%, —, 123°, 1,418/24°; 0,999 (24°); этиловый эфир пропаргилацетоуксусной к-ты, 53%, —, 84°/0,3 *мм*, 1,452 (16°), 1,032 (11°) и пропаргил и дипропаргилмалоновые к-ты (после омыления). При гидролизе разб. р-ром NaOH сырого продукта р-ции **I** с **IX** (из моля **I**) получено 25 *г* пропаргилацетона, т. кип. 149°, 25 *г* пропаргилуксусной к-ты, т. пл. 56° (из лигр.), т. кип. 98°/11 *мм* и 20 *г* дипропаргилуксусной к-ты, т. пл. 45°, т. кип. 135°/12 *мм*. После прибавления **I** по каплям к большому избытку жидкого NH_3 и разложения разб. р-ром KOH остатка после испарения NH_3, отгоняют фракцию до 99°, высушивают KOH и фракционируют. Суммарный выход моно-(**X**) и дипропаргил-амина (**XI**) (1 : 1) 50%. При р-ции **I** с водн. р-ром NH_3 (не выше 30°) суммарный выход **XI** и трипропаргиламина (**XII**) 54%. Образующийся при этих р-циях бромистый тетрапропаргиламмоний выделяется с трудом, но легко получается при р-ции **XII** с **I** (24 часа, 20°), иглы (из сп.). Пропаргиламины обладают характером истинных ацетиленовых соединений; **X** и **XI** количественно (1 : 1) присоединяются к дипропинилкетону и *бис*-фенетинилкетону (Chauvelier J., Ann. Chim, 1948, **3**, 395). Продукты присоединения **X** циклизуются при 150°, образуя N-пропаргил-2,6-лутидон-4, т. пл. 227°, и N-пропаргил-2,6-дифенилпиридон-4, т. пл. 183°. Свойства пропаргиламинов (перечисляются амин, т. кип., $n^{16}D$, d_4^{16}, т. пл. пикрата, т. пл. оксалата, т. пл. продукта конденсации с дипропинилкетоном, т. пл. продукта конденсации с *бис*-фенетинилкетоном): **X**, 84, 1,4495, 0,867, 190°, 143°, 73°; 56°; **XI**, 51°/10 *мм*, 1,4785, 0,901, 135°, 210°, 68°, 125°; **XII**, 76°/10 *мм*, 1,4875, 0,922, 108°, 135°, —, —. К р-ру РГ в эфире по каплям прибавляют (при —10° — —15°) **I**. После обычной обработки эфирного слоя получают смесь алленового и ацетиленового углеводородов, из которой выделяют р-ром $AgNO_3$ в абс. спирте комплекс $RC{\equiv}CAg \cdot AgNO_3$. Спиртовый фильтрат разбавляют водой, извлекают эфиром, промывают, высушивают, перегоняют. Перечисляются РГ, полученные углеводороды, т. кип. смеси, суммарный выход, выход алкина, выход аллена после разделения, его т. кип., *nD, d*): C_4H_9MgBr, $C_4H_9CH_2C{\equiv}CH$, $C_4H_9CH{=}C{=}CH_2$, 99°—105°, 94%, 15%, 70%, 105°, 1,437(15°), 0,733(15°); $(CH_3)_2CHCH_2MgBr$, $(CH_3)_2CHCH_2CH_2C{\equiv}CH$, $(CH_3)_2CHCH_2CH{=}C{=}CH_2$, 90—95°, 83%, 7%, 65%, 95°, 1,430(17°), 0,727(17°); $C_5H_{11}MgBr$, $C_5H_{11}CH_2C{\equiv}CH$, $C_5H_{11}CH{=}C{=}CH_2$, 129—135°, 90%, 12%, 56%, 131—132°, 1,444(15°), 0,768(15°); C_6H_5MgBr, $C_6H_5CH_2C{\equiv}CH$ (**XIII**), $C_6H_5CH{=}C{=}CH_2$ (**XIIIa**), 67—68°/16 *мм*, 69%, 40—50%, 50%, 68/16 *мм*, 1,583(17°), 0,937(17°), 0,937(17°). Смесь **XIII** и **XIIIa** получен также гидролизом $C_6H_5CHMgBrC{\equiv}CH$, выход 20% на исходный спирт. Смесь содержит 15% **XIII** и легко разделяется спирт. р-ром $AgNO_3$ или р-ром Cu_2Cl_2 в NH_3. При замене RMgBr на RMgCl полученные углеводороды загрязнены RBr, возникающим при р-ции обмена. Смесь углеводородов, образующаяся из C_2H_5MBr и **VI**, не поддается разделению с $AgNO_3$. Действие **I** на Mg (1 моль : 1 моль) в эфире проходит в присутствии $HgCl_2$; сдваивание углеводородных радикалов незначительно, образующийся углеводород — дипропаргил. В тетрагидрофуране р-ция идет при соотношении 2 моля : 1 моль Mg и с выделением $MgBr_2$, образующийся с хорошим выходом дипропаргил содержит примесь $CH{\equiv}CCH_2CH{=}C{=}CH_2$ и $CH_2{=}C{=}CHCH{=}C{=}CH_2$. **II** устойчив ниже 20°, а при 35° превращается в $CH_3C{\equiv}CMgBr$ и в **III**. Гидролиз **II** дает смесь пропина и аллена с небольшим преобладанием последнего и может быть использована для быстрого приготовления аллена. При конденсации **I** с альдегидом или кетоном при 0° в равном объеме эфира получены следующие ацетиленовые спирты (спирт, выход в %, т. кип. в °C, *n, d*): $CH_3CHOHCH_2C{\equiv}CH$ (**XIV**), 41, 126, 1,440(17°), 0,894(17°); $(CH_3)_2COHCH_2C{\equiv}CH$ (**XV**), 61, 124, 1,438(13°), 0,882(13°); $CH_2CHCHOHCH_2C{\equiv}CH$ (**XVI**), 50, 49°/12 *мм*, 1,465(17°), 0,921(17°); $C_6H_5CHOHCH_2C{\equiv}CH$ (**XVII**), 63, 83/0,2 *мм*, 1,548(15°), 1,048(15°); $C_6H_5C(CH_3)OHCH_2C{\equiv}CH$, 65, 72/0,1 *мм*, 1,540(19°), 1,025(19°). В ИК-спектре всех спиртов имеется полоса при 2117 $см^{-1}$. При карбонизации **II** при —80° образуется смесь пропаргилмуравьиной, т. пл. 83°, и алленкарбоновой (**XVIII**) к-т (последняя не выделена). Суммарный выход к-т 45%, содержание **XVIII** 40%. Сырой р-р к-т после карбонизации этерифицируют действием CH_2N_2 при —15°. Через 24 часа, после отгонки CH_2N_2 и р-рителя перегоняют при 0,1 *мм*, затем фракционируют. Эфиры не получены в чистом виде. Суммарный выход (на к-ты) 87%, т. кип. алленовой фракции 68°/70 *мм*, $n^{19}D$ 1,452, ИК-спектр: 1942 и 1968 $см^{-1}$, т. кип. ацетиленовой фракции 71—72°/70 *мм*, $n^{19}D$ 1,436; ИК-спектр 2130 $см^{-1}$. При омылении каждой из фракции эфиров 0,25 *M* р-ром NaOH и выделении разб. H_2SO_4 получают только **XVIII**, выход 45%, т. пл. 65—66°, ИК-спектр: 1934 и 1970 $см^{-1}$. Карбонизацией $CH_3CHMgBrC{\equiv}CH$ (**XIX**) получена $HC{\equiv}CCH(CH_3)COOH$, выход 32%, т. кип. 50—51/0,1 *мм*, $n^{16}D$ 1,444, d^{16} 1,033. Конденсацией **XIX** с ацетоном при —15° получен $(CH_3)_2C(OH)CH(CH_3)C{\equiv}CH$, выход 57%, т. кип. 41°/12 *мм*, $n^{14}D$ 1,445, d_{14} 0,880. При 20° в р-р **II** быстро вводят C_2H_5MgBr, оставляют на несколько часов, при ~20°, **III** выделяется в виде масла. При конденсации **III** с кетонами или альдегидами получены (перечисляются диол, выход в %, т. пл., т. кип., продукт полного гидрирования): $(CH_3)_2C(OH)C{\equiv}CCH_2C(CH_3)_2OH$, 65, 58° (из этилацетата), 85°/0,2 *мм*; $(CH_3)_2C(OH)(CH_2)_3C(CH_3)_2OH$; $CH_3CH(OH)C{\equiv}CCH_2CH(OH)CH_3$, 16, 98°/0,4 *мм*, —, $n^{20}D$ 1,482; $CH_3CH(OH)(CH_2)_3CH(OH)CH_3$; 1,5-дифенилпентин-2-диол-1,5 50%, 1,5-дифенилпентандиол-1,5; кристаллизацией из этилацетата выделены: фракция с т. пл. 143° (ИК-спектр соответствует дизамещ. ацетилену), фракция с т. пл. 112° с примесью алленового гликоля. При действии **I** на Al в присутствии $HgCl_2$ в эфире образуется **IV**, представляющий собой смесь сольватированных соединений: $(CH{\equiv}CCH_2)_3Al$, $(CH{\equiv}CCH_2)_2AlBr$, $CH{\equiv}CCH_2AlBr_2$ и $AlBr_3$. **IV** конденсируется с альдегидами и кетонами

с образованием ацетиленовых спиртов. Получены (перечисляются спирт, выход): **XV**, 70%; **XIV**, 40%; **XVI**, 53%, **XVII**, 72%. 0,25 моля $HCOOC_2H_5$ прибавляют к р-ру 0,5 моля **IV** (т-ра ниже +20°), кипятят 1/4 часа. Выход дипропаргилкарбинола 66%, т. кип. 81—82°/30 *мм*, $n^{18}D$ 1,475, d_{18} 0,969. В тех же условиях образуются: трипропаргилкарбинол (из $ClCOOC_2H_5$ и **IV**), выход 58%, т. кип. 107°/20 *мм*, $n^{19}D$ 1,500, d_{19} 0,983; метилдипропаргилкарбинол (из $CH_3COOC_2H_5$ или CH_3COCl и **IV**), выход 71—75%, т. кип. 68°/16 *мм*, $n^{17}D$ 1,471, d_{17} 0,944. Р-ция с нитрилами привела к отрицательным результатам (полимеризация нитрила). При р-ции **VII** с Al (в тех же условиях, что и **I** с Al) и последующей конденсацией с ацетоном получен 2,3-диметилнонин-4-ол-2, выход 54%, т. кип. 96—98°/17 *мм*, $n^{14}D$ 1,454, d_{14} 0,868. При действии **I** на Zn в тетрагидрофуране (атмосфера N_2) при т-ре не выше 20° происходит образование **V** (при повышении т-ры идет изомеризация в $CH_3C{\equiv}CZnBr$. Коричневый р-р нормально реагирует с альдегидами и кетонами, с CO_2 реагирует только под давлением; ПАП не наблюдается. Попытка получить Zn-производное из **VII** была безрезультатна. Аллилбромид реагирует с Zn в тех же условиях, что и **I**. На основании ИК-спектров изученных металорганич. соединений автор приходит к выводу, что полученным промежуточным Mg-органич. соединениям отвечает ацетиленовая структура, соединениям алюминия — алленовая, а соединения цинка представляют собою смесь обеих форм. Е. Алексеева

51142. Галоидирование бромгидантоинами, растворимыми в четыреххлористом углероде. Орацц, Корраль, Бонафеде (Halogenacion con bromohidantoinas solubles en tetracloruro de carbono. Orazi Orfeo O., Corral Renee A., Bonafede Julio D.), An. Asoc. guim. argentina, 1955, **43**, № 2, 98—100 (исп.; рез. англ.)

Предложено использовать вместо N-бромсукцинимида (**I**) и 1,3-дибром-5,5-диметилгидантоина (**II**) значительно лучше растворимые в CCl_4 1-бром-3,5,5-триметилгидантоин, 1,3,-дибром-5-метил-5-этилгидантоин (при 76,5° растворимость в CCl_4 0,024 моля на 1 *л*); 1-бром-3,5-диметил-5-этилгидантоин (при 76,5° растворимость в CCl_4 0,36 моля на 1 *л*), получен бромированием 3,5-диметил-5-этилгидантоина в щел. среде, выход 85%, т. пл. 107—108° (из CCl_4, разл.)), и 1,3-дибром-5-метил-5-изопропилгидантоин (при 76,5° растворимость в CCl_4 0,19 моля на 1 *л*). На примере бромирования фенантрена (CCl_4, 48 час.) показано преимущество перечисленных бромгидантоинов по сравнению с **I** и **II**. Л. Я.

51143. О гидратации дизамещенных ацетиленовых соединений, содержащих в α-положении спиртовую группу. Кулкес (Sur l'hydratation des composés acétyléniques bisubstitués contenant une fonction alcool primaire en α (Note de laboratoire). Koulkes Michel), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 127—129 (франц.)

Гидратация $RC{\equiv}CCH_2OH$ (**I**) в CH_3COOH в присутствии $BF_3 \cdot HgO$ приводит к $RCOCH_2CH_2OCOCH_3$ (**II**), образующим после алкоголиза $RCOCH_2CH_2OH$ (**III**), в которых положение кетогруппы показано отсутствием р-ции с феллинговой жидкостью и сравнением с заведомым образцом. 1,5 *мл* эфирата BF_3 (47% BF_3), 1,5 *мл* CH_3OH, 1 *г* HgO и немного CCl_3COOH нагревают 3—4 мин., затем 10 мин. при 50—55° с 12 *г* лед. CH_3COOH и со смесью 0,2 моля **I** ($R = C_4H_9$) и 12 *г* CH_3COOH, нейтрализуют р-ром Na_2CO_3, эфиром извлекают **II** ($R = C_4H_9$), выход 45%, т. кип. 117—118°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4300; при кипячении 2 часа с CH_3OH и K_2CO_3 получают 86% **III** ($R = C_4H_9$), т. кип. 80°/15 *мм*, $n^{19}D$ 1,4150. Аналогично из **I** ($R = C_5H_{11}$) получены **II**, выход 52%. т. кип. 121°/12 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4315, и **III**, выход 77%, т. кип. 94,6°/8,9 *мм*; из **I** ($R = C_6H_{13}$) получены **II**, выход 55%, т. кип. 100—101°/0,4 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4340, и **III**, выход 94%, т. кип. 113°/15 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4280. И. К.

51144. Исследование винилмагнийорганических соединений. Получение α-этиленовых окисей. Норман, Кризан (Recherches sur les magnésiens vinyliques. Préparation d'époxydes α-élthyléniques. Normant Henri, Crisan Cornel), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 85—86 (франц.)

Изучены р-ции $RCHClCHONCH{=}CHR'$ (**I**), синтезированных ранее (см. РЖХим, 1956, 57951) из $R'CH{=}{=}CHMgX$ и $RCHClCHO$. При действии $NaNH_2$ или порошкообразного KOH **I** превращаются в $OCHRCHCH{=}{=}CHR'$ (**II**). Получены **II** (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*/*t*, d_4/t): C_2H_5, H, 50, 108/735, 1,4198/26, 0,853/26; C_2H_5, CH_3, 40, 41/15, 1,4398/17, 0,861/17; C_5H_{11}, H, 66, 73/17, 1,4373/17, 0,846/17; C_5H_{11}, CH_3, 55, 91/16, 1,4474/16, 0,853/16. Гидратация **II** 0,1 н. H_2SO_4 дает смесь стереоизомеров $RCHOHCHOHCH{=}{=}CHR'$ (**III**). Получены **III** (перечислены R, R', выход в %, т. кип. в °С/*мм*, *nD*/*t*, d_4/t): C_2H_5, H, 80, 100/15, 1,4198/26, 0,853/26; C_2H_5, CH_3, 40, 41/15, 1,4398/17, 0,957/21; C_5H_{11}, H, 63, 95/0,8 (т. пл. 17°), 1,4578/22, 0,932/22; C_5H_{11}, CH_3, 58, 108—109/0,7, 1,4620/21, 0,921/21. При взаимодействии **II** с $NH(C_2H_5)_2$ образуется смесь аминоспиртов $RCHOHCHN(C_2H_5)_2CH = CHR'$ и $RCHN(C_2H_5)_2CHOHCH{=}CHR'$. Е. Караулова

51145. Получение и характеристика некоторых алифатических 2,4-диеналей. Форс, Ханкокс (The preparation and characterization of some aliphatic 2,4-dienals. Forss D. A., Hancox N. C.), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 3, 420—424 (англ.)

С целью изучения процессов окисления при порче молока (РЖХим, 1957, 36372) синтезированы гептадиен-2,4-аль (**I**), нонадиен-2,4-аль (**II**) и хендекадиен-2,4-аль (**III**) по схеме: $RCH{=}CHCHO + H_2C(COOH)_2 \rightarrow RCH{=}CHCH{=}CHCOOH \xrightarrow{LiAlH_4} RCH{=}CHCH{=}CHCH_2OH \xrightarrow{MnO_2} RCH{=}CHCH{=}CHCHO$. Из *н*-валеральдегида через ацеталь 2-бромвалеральдегида получают пентен-2-аль (**IV**), т. кип. 122—124°/760 *мм* (Kuhn R., Grundmann C., Ber., 1937, **70**, 1894). Смесь 18 *г* малоновой к-ты и 12.5 *г* **IV** в 20 *мл* безводн. пиридина (18°) через 3 дня нагревают до удаления CO_2 (8—9 час.), подкисляют 25%-ной H_2SO_4, получают 2,4-гептадиеновую к-ту (**V**), выход 37%, т. кип. 119—120°/10 *мм*. 7 *г* **V** восстанавливают в гептадиен-2,4-ол (**VI**) кипячением 2 часа с 2 *г* $LiAlH_4$ в 105 *мл* эфира. 5 *г* неочищ. **VI** окисляют 40 *г* MnO_2 в 200 *мл* бензина (18°, 4 часа), 2 *г* продукта (~ 50%-ный **I**) прибавляют к 4 *г* 1,2-дианилинэтана в 80 *мл* CH_3OH, содержащих 0,8 *мл* 50%-ной CH_3COOH, охлаждают до 0°, добавляют несколько капель воды, получают 1,8 *г* 1,3-дифенил-2-(2,4-гексадиенил)-тетрагидроимидазола (**VII**), т. пл. 120,5—121,5° (из CH_3OH, все т-ры плавления исправлены). Встряхиванием 1 *г* **VII** с 50 *мл* 10%-ной HCl 30 мин. получают 200 *мг* **I**, т. кип. 58—60°/5 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 188—190° (из сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (**ДНФГ**). т. пл. 155—156°. Аналогично из гептен-2-аля, т. кип. 54—56°/15 *мм* через нонадиеновую к-ту (48%) и нонадиенол (91%) получают **II**, т. кип. 72—74°/3 *мм*; СК, т. пл. 182—183° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 136—138° (из сп.); 1,3-дифенил-2-(2,4-октадиенил)-тетрагидроимидазол, т. пл. 113—114° (из CH_3OH); из нонен-2-аля, т. кип. 70—72°/3 *мм* (Scanlan J. T., Swern D., J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62**, 2309), через хендекадиеновую к-ту (66%) получен **III**, т. кип. 80—81°/1 *мм*; СК, т. пл. 183—184° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 131—132° (из сп.); 1,3-дифенил-2-(2,4-декадиенил)-тетрагидроимидазол, т. пл. 101—102° (из CH_3OH). ИК-спектром доказана *транс-транс*-конфигурация **I**. Приведены УФ-спектры **I**, **II**, **III**, их СК и ДНФГ, **V** и **VI**. М. Шварцберг

51146. Получение алифатических альдегидов и кетонов из литийалкилов и диметиламидов. Эванс (The preparation of aliphatic aldehydes and ketones from lithium alkyls and dimethylamides. Evans E. A.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4691—4692 (англ.)

Алифатические альдегиды получены по р-ции: $RLi + (CH_3)_2NCHO \rightarrow (CH_3)_2NCHROLi \rightarrow RCHO + (CH_3)_2NH$ (где R — алкилы от C_2H_5 до $C_{11}H_{23}$). При введении в эту р-цию N,N-диметилацетамида (вместо N,N-диметилформамида (I)) образуются соответствующие метилалкилкетоны. 2 *г* I прибавляют к *н*-C_3H_7Li (из 0,6 *г* Li и 6 *г* *н*-C_3H_7Br) в 50 *мл* эфира при —20°, перемешивают 3 часа, причем т-ра возрастает до ~ 20°, затем гидролизуют насыщ. NH_4Cl при —10°, продукт р-ции, *н*-C_3H_7CHO, выделяют в виде 2,4-динитрофенилгидразона, т. пл. 123°, выход 50%, считая на I. Аналогично получают и другие альдегиды RCHO (приведены значение R, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона (А) или семикарбазона (Б) в °С, выход в %): C_4H_9 (т. кип. 102—104°), А, 98—99, 52; *изо*-C_4H_9, А, 121—122, 37; C_7H_{15}, А, 105—106, 62; C_8H_{17}, А, 100, 70; C_9H_{19}, А, 102—103, 71; $C_{10}H_{21}$, 102—103, А, 60; C_5H_{11}, Б, 110—111, 67; C_6H_{13}, Б, 107, 85. Подобно альдегидам получены кетоны $RCOCH_3$ (приведены значение R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. 2,4-динитрофенилгидразона в °С, выход в %): C_2H_5, —, 114—115, 47; C_4H_9, 68—70/200, 105—106, 78; *изо*-C_4H_9, 115—116, 96—97, 50; C_5H_{11}, 70/60, 72—73, 71; C_6H_{13}, 72—74/30, 57—58, 45; $C_{10}H_{21}$, 150—155/18, семикарбазон, 123, 79; $C_{11}H_{23}$, 258—262, 69, 88. А. Файнзильберг

51147. Каталитическое превращение первичных спиртов изостроения в кетоны. Сообщение VI. Болотов Б. А., Каткова К. П., Израйлева С. Б., Ж. прикл. химии, 1957, 30, № 1, 131—136

В развитие предыдущих исследований (см. РЖХим, 1956, 46836) изучено каталитич. превращение *изо*-C_4H_9OH (I) и *изо*-$C_5H_{11}OH$ (II) над медным катализатором, активированным ThO_2 и восстановленным в токе H_2 при 272—300°. Установлено, что основными продуктами р-ции являются в зависимости от т-ры в случае I — *изо*-C_3H_7CHO (III), $(CH_3)_2CACOOCH_2CH(CH_3)_2$ (IV) и $(CH_3)_2CHCOCH(CH_3)_2$ (V), а в случае II — *изо*-C_4H_9CHO (VI), $(CH_3)_2CHCH_2COOCH_2CH_2CH(CH_3)_2$ (VII) и $[(CH_3)_2CHCH_2]_2CO$ (VIII). В случае I при 275—325°, объемной скорости (ОС) 150 час$^{-1}$, отношении $H_2 : I = 1$ в основном протекает дегидрогенизация с образованием III и последующей конденсацией его в IV (выход 28,8—21,4%); при 350—400°, выход IV 19,3—6,5% при одновременном увеличении содержания в конденсате III (23,4—13,2%) и V (17,5—27,2%), при 425—250° выход V максим. (56—50,5%). Увеличение времени контакта (ВК) с 10,3 сек. до 65,5 сек. при 400° и до 14,4 сек. при 425° повышает выход V соответственно от 10,3 до 52,5% и с 30,8 до 50%; дальнейшее увеличение ВК при 425° до 48—102,7 сек. увеличивает выход V до 55,5—52,5%. Подобным образом протекает процесс и с II. При 250—300° (ОС = 150) образуется главным образом VII (выход 46—36,5%), с повышением т-ры до 355° выход VII падает до 19% при одновременном увеличении образования VI до 34% (против 10—17% при 250—300°) и VIII до 16%; максим. выход VIII получен при 425—450° (37—35,5%). Увеличение ВК при 425° с 10 до 50 сек. повышает выход VIII с 12,3 до 39,5%, дальнейшее увеличение ВК до 97 сек. ведет к снижению выхода VIII. Последовательность превращения I и II в V и VIII, а также наличие в газообразных продуктах р-ции СО, содержание которой повышается с ростом выходом V и VIII, подтверждают высказанную ранее теорию об альдольном механизме образования кетонов из первичных спиртов (РЖХим, 1955, 45777). О. Нефёдов

51148. Некоторые производные диоксиацетона. Ромо (Some derivatives of dihydroxyacetone. Romo J.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 9, 1038—1039 (англ.)

Восстановлением диэтоксималонового эфира (I) $LiAlH_4$ приготовлен диэтилацеталь диоксиацетона (II). Гидролиз II минер. к-тами (напр. 0,1 н. HCl) приводит к диоксиацетону, а бензоилирование — к диэтилацеталю дибензоилоксиацетона (III). Последний под действием *n*-толуолсульфокислоты (IV) легко гидролизуется в дибензоилоксиацетон (V). 50 *г* I в 400 *мл* эфира прибавляют (~20°, 2 часа) к 10 *г* $LiAlH_4$ в 300 *мл* эфира, кипятят 15 мин., разлагают избыток $LiAlH_4$ этилацетатом, обрабатывают смесь 20 *мл* насыщ. р-ра Na_2SO_4, затем безводн. Na_2SO_4. Фильтрат упаривают, добавляют гексан; выход II 81%, т. пл. 87—89° (из эф.-гексана). К 8 *г* II в 50 *мл* пиридина добавляют (< 30°) 14 *г* C_6H_5COCl и нагревают 80 мин., 100°, выход III 85%, т. пл. 79—80° (из CH_3OH). 10 *г* III и 8 *г* IV кипятят в 500 *мл* CH_3OH и 30 *мл* воды 4 часа, упаривают, разбавляют водой, извлекают эфиром и осаждают гексаном V, выход 90%, т. пл. 118—119°. О. Нефёдов

51149. Липиды. Часть II. Полный синтез рицинолеиновой кислоты. Кромби, Джэклин (Lipids. Part II. Total synthesis of ricinoleic acid. Crombie L., Jacklin A. G.), J. Chem. Soc., 1955, June, 1440—1748 (англ.)

Проведен полный синтез рицинолеиновой (12-окси-*цис*-октадецен-9-овой к-ты (I) по схеме: $CH_3(CH_2)_5CHO$ (II) по р-ции Реформатского с бромистым пропаргилом (III) и Zn (или с бромистым пропаргилмагнием по Гриньяру) дает $CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2C{\equiv}CH$ (IV), который при р-ции с дигидропираном и последующей обработке $NaNH_2$ в жидком NH_3 образует $CH_3(CH_2)_5CH(OR)CH_2C{\equiv}CNa$; последнее соединение при р-ции с $J(CH_2)_6Cl$ (V) дает $CH_3(CH_2)_5CH(OR)CH_2C{\equiv}C(CH_2)_6Cl$ (VI), из которого при действии NaJ и натрмалонового эфира получен $CH_3(CH_2)_5CH(OR)CH_2C{\equiv}C(CH_2)_6CH(COOC_2H_5)_2$ (VII, VIIa — к-та); при омылении VII и декарбоксилировании VIIa получена (±)-рицинстеароловая к-та, $CH_3(CH_2)_5CH(OH)CH_2C{\equiv}C(CH_2)_7COOH$ (VIII), из которой гидрированием получена (±)-I (R — тетрагидропиранил-2). IV содержит примесь $CH_3(CH_2)_5CHOHCH{=}C{=}CH_2$, наличие которого доказано по данным ИК-спектра. Для подтверждения строения VIII природную (±)-I, бромированием и отщеплением HBr превращают в (+)-VIII. При окислении (+)-VIII действием CrO_3 получают 12-кетооктадецин-9-овую к-ту (IX), которая при полном гидрировании дает 12-кетостеариновую к-ту (X), при частичном гидрировании дает X и 12-кетоолеиновую к-ту (?), т. пл. 38—39,5°, а при восстановлении избытком KBH_4 в 90%-ном CH_3OH дает (±)-VIII идентичную с синтетич. При исследовании условий восстановления IX обнаружено, что в щел. среде IX изомеризуется в $CH_3(CH_2)_5COCH{=}C{=}CH(CH_2)_7COOH$ (XI) (РЖХим, 1956, 54334), которая в условиях р-ции восстановления образует эфир енола; последний при гидролизе к-той дает 12-окси-10-кетооктадекановую к-ту (XII), в то время как VIII нормально гидратируется в присутствии H_2SO_4 и Hg-катализатора до 12-окси-9-кетооктадекановой к-ты, т. пл. 83,5°. На основании спектроскопич. данных предложен механизм превращения кетоацетиленовой группировки IX под действием различных реагентов. VIII можно превратить в ксимениновую (*транс*-октадецен-11-ин-9-овую) к-ту. К 4 *г* Mg в абс. эфире добавляют 50 *мг* $HgCl_2$ и по каплям 20 *г* III (Kirrmann, Bull. Soc. chim., 1926, 39, 698) в 20 *мл* эфира, кипятят 10 мин., после охлаждения добавляют 21 *г* II в 20 *мл* эфира, нагревают 1 час, через 12 час. выливают в разб. H_2SO_4 со льдом, получают IV, выход 17—23%, т. кип. 57°/0,06 *мм*, $n^{23}D$ 1,4490. Смесь 61 *г* II, 51 *г* III и 100 *мл* абс. тетрагидрофурана добавляют при встряхивании к 37 *г* Zn (обработанного разб. HCl) в 50 *мл* тетра-

гидрофурана с 50 *мг* $HgCl_2$, кипятят 30 мин., выливают в разб. CH_3COOH со льдом, водн. слой насыщают солью, извлекают эфиром, выход **IV** 46—55,4%. К смеси 56 *г* **IV** и 32 *г* дигидропирана добавляют 2 капли конц. HCl, охлаждают до 0°, через 12 час. добавляют твердый KOH, к декантированной жидкости добавляют K_2CO_3, перегонкой выделяют (±)-4-(тетрагидро-2-пиранилокси)-децин-1 (**XIII**), выход 84%, т. кип. 84°/10^{-3} *мм*, $n^{22}D$ 1,4588. К $NaNH_2$ из 2 *г* Na в 500 *мл* жидкого NH_3 добавляют 9 *г* **XIII**, перемешивают 1,5 часа, добавляют по каплям 9 *г* **V** [получен из гександиола-1,6 (см. Raphael, Sondheimer, J. Chem. Soc., 1950, 2100), т. кип. 66—69°/0,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,5234—1,5245], перемешивают ~12 час., испаряют NH_3, добавляют 100 *мл* воды, извлекают эфиром, получают (±)-**VI**, выход 42%, т. кип. 164°/10^{-6} *мм*, $n^{23}D$ 1,4772. 3,99 *г* **VI** в 50 *мл* ацетона кипятят 7 час. с 3,5 *г* NaJ, выливают в воду, извлекают эфиром; полученный неочищ. 1-иод-10-(тетрагидро-2-пиранилокси)-гексадецин-7 добавляют к р-ру натрмалонового эфира (из 1,96 *г* малонового эфира, 0,28 *г* Na и 20 *мл* спирта) и кипятят 17 час; после охлаждения к полученному р-ру **VII** добавляют 4 *г* KOH в 40 *мл* CH_3OH и 2 *мл* воды, оставляют для гидролиза на 44 часа при 25°, выливают в воду, извлекают эфиром, водн. слой подкисляют H_2SO_4, извлекают эфиром, получают **VIIa**, выход 2,22 *г*, которую перегоняют (2 часа, 10^{-6} *мм*, т-ра обогрева 140°), дистиллат кипятят 30 мин. с 2 н. H_2SO_4, извлекают эфиром; из эфирного слоя после обработки разб. NaOH и подкисления получают (±)-**VIII**, выход 7,7%, т. пл. 53—53,5° (из петр. эф.), *n*-бромфенациловый эфир (БЭ), т. пл. 82° (из сп.). 1,06 *г* (±)-**VIII** в 10 *мл* CH_3OH насыщают H_2 (83,2 *мл*, 29°/766 *мм*) в присутствии 0,5 *г* катализатора Линдлара (Lindlar, Helv. chim. acta, 1952, **35**, 446) и 5 капель хинолина, фильтруют, подкисляют разб. HCl, извлекают эфиром, получают (±)-**I**, выход 0,80 *г*, т. пл. 23—24° (из ацетона при —70°), $n^{19}D$ 1,4723 (в переохлажденном состоянии), БЭ, т. пл. 62—63°, с CH_2N_2 дает метиловый эфир **I** (**XIV**), т. кип. 178°/1 *мм*, $n^{16}D$ 1,4638, ИК-спектр которого не отличается от спектра природного (+)-**XIV**. К суспензии 135 *г* (+)-**XIV**, т. кип. 181—182°/0,15 *мм*, $n^{22}D$ 1,4620, т. пл. —6°, $[\alpha]^{22}D$ 5,10°, полученного из природной **I**, в 450 *мл* воды добавляют при встряхивании 90 *г* Br_2, полученный дибромид извлекают эфиром, кипятят 20 час. с избытком 10%-ного спирт. KOH, добавляют воду, подкисляют, извлекают эфиром, получают (+)-**VIII**, выход 39%, т. пл. 52° (из петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ 13,2° (*c* 53%; ацетон), БЭ, т. пл. 63° (из сп.), S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 125°. 28,5 *г* (+)-**VIII** в 360 *мл* ацетона окисляют, добавляя при 0° и перемешивании смесь 6,6 *г* CrO_3 и 10,6 *г* конц. H_2SO_4, доведенную водой до 33 *мл*, перемешивают при 0° еще 1 час, добавляют 1 *л* воды, извлекают эфиром, получают **IX**, выход 55%, т. пл. 64—64.5° (из сп.). Смесь 3.13 *г* **IX** в 140 *мл* CH_3OH и 0,95 *г* KBH_4 в 10 *мл* воды оставляют на 16 час. при 0°, добавляют 60 *мл* 10%-ного NaOH, нагревают 15 мин. при 45°, добавляют воду и разб. HCl, извлекают эфиром, получают (±)-**VIII**, выход 85%. 0,42 *г* **IX** в 10 *мл* CH_3OH нейтрализуют р-ром CH_3ONa в CH_3OH, добавляют 47,4 *мг* KBH_4 в 1 *мл* воды, нагревают 1 час при 50°, добавляют 2 н. NaOH и нагревают еще 15 мин., подкисляют, получают **XII**, выход 40%, т. пл. 82—82,5° (из ацетона). БЭ, т. пл. 90—90,5° (из сп.), семикарбазон, т. пл. 108,5—109,5° (из сп.), α-нафтилуретан, т. пл. 48° (из петр. эф.). К 310 *мг* **XII** в 1,6 *мл* $CHCl_3$ и 0,8 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют при 0° и перемешивании 65,2 *мг* NaN_3, через 15 мин. выливают в ледяную воду, извлекают $CHCl_3$, остаток после испарения р-рителя нагревают 3,5 часа при 100° в запаянной трубке с 1,5 *мл* конц. HCl, подщелачивают, извлекают эфиром, из водн. слоя получают себациновую к-ту, выход 20 *мг*. 269 *мг* **IX** растворяют в 25 *мл* спирта, содержащего 1 *мл* 1 н. KOH, прибавляют к р-ру, содержащему 1,1 *мл* 1 н. HCl, извлекают эфиром, получают **XI**, т. пл. 28—31° (неочищ.). 93 *мг* **XI** в 4 *мл* CH_3OH нейтрализуют 0,2 н. NaOH по фенолфталеину, добавляют 14,8 *мг* KBH_4, оставляют на 12 час. при 0°, выливают в разб. к-ту, получают масло, которое по спектроскопич. данным не содержит алленовой и ацетиленовой группировок. 5 *г* **VIII** в эфире титруют эфирным р-ром CH_2N_2, упаривают в вакууме, к остатку в 10 *мл* сухого пиридина медленно добавляют 5 *г* $POCl_3$ в 10 *мл* пиридина, перемешивают 2 часа, нагревают 30 мин., при 0° добавляют разб. H_2SO_4, извлекают эфиром, получают метиловый эфир 12-хлоррицинстеароловой к-ты (**XV**), выход 54%, т. кип. 148—149°/10^{-2} *мм*, $n^{20}D$ 1,4682. 5,4 *г* **XV** кипятят 1 час с 9,6 *г* хинолина в атмосфере N_2, выливают в разб. H_2SO_4 при 0°, получают 76%-ный (по данным спектров) метиловый эфир ксимениновой к-ты, т. кип. 143—144°/0,05 *мм*, $n^{21}D$ 1,4117, $\lambda_{макс}$ 228 *мμ* (ε 12260). 1 *г* полученной из природного материала (+)-**VIII** в 12 *мл* CH_3OH гидрируют (1 моль H_2) в присутствии катализатора Линдлара; полученное масло при действии CH_2N_2 в эфире дает (+)-**XIV**, выход 0,89 *г*, т. кип. 167°/0,15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4629, $[\alpha]^{22}D$ 5,0°±0,2° (*c* 10%; сп.), после гидролиза дает БЭ, т. пл. 58° (из сп.). 3,14 *г* (+)-**XIV** в 30 *мл* спирта добавляют к 0,84 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 6 *мл* CH_3OH, обрабатывают 0,5 *г* Na в 20 *мл* спирта, через 3 дня при 20° фильтруют, нейтрализуют разб. HCl при 0°, добавляют воду, получают соответствующую гидроксамовую к-ту, выход 1,85 *г*, т. пл. 63° (из этилацетата). Предыдущую часть см. РЖХим, 1955, 55253. Т. Амбруш

51150. Липиды. Часть III. Определение селективности гидрирования при синтезе жирных *цис*-кислот. Кромби (Lipids. Part III. Determination of hydrogenation selectivity in the synthesis of *cis*-fatty acids. Crombie L.), J. Chem. Soc., 1955, Oct., 3510—3512 (англ.)

Смеси ацетиленовой, этиленовой и насыщ. к-т, получаемые каталитич. семигидрированием при синтезе жирных *цис*-кислот, могут быть разделены хроматографированием с обращением фаз (см. РЖХимБх, 1956, 9344). При получении ундециленовой к-ты (**I**) из ундециновой (**II**) изучена селективность 4 катализаторов: PtO_2, скелетного Ni, Pd/$BaSO_4$ и катализатора Линдлара. Последний наиболее селективен — в этилацетате или петр. эфире гидрирование прекращается после поглощения 1 моля H_2; найдено: 0% **II**, 91—94,5% **I**, 9—5,5% ундекановой к-ты (**III**). После поглощения 0,85 моля H_2, найдено: 9% **II**, 88% **I**, 3,5% **III**.

А. Лютенберг

51151. Жирные кислоты. Часть V. Применение метода Вудворда *цис*-гидроксилирования к длинноцепным олефиновым соединениям. Ганстон, Моррис (Fatty acids. Part V. Applications of the Woodward *cis*-hydroxylation procedure to long-chain olefinic compounds. Gunstone F. D., Morris L. J.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 487—490 (англ.)

Цис-гидроксилирование ряда этиленовых соединений (**I**) действием J_2 и CH_3COOAg (**II**) в CH_3COOH дает диолы с хорошим выходом. 0,01 моля **I** перемешивают 30 мин. (20°) с 0,01 моля J_2 и 0,022 моля **II** в 65 *мл* лед. CH_3COOH, кипятят 1 час с 0,011 моля H_2O в 10 *мл* CH_3COOH, фильтрат упаривают, из водн. остатка эфиром извлекают в-во, которое кипячением 1 час. с 3 н. водно-спирт. KOH превращают в соответствующий диол. Так получены диолы из следующих **II** (даны **II**, выход в %, т. пл. диола в °C): метилолеат, 89, 130—132; метилэлаидат, 91, 93,5—94,5; элаидиновая к-та, 85, 94—94,5; олеиловый спирт, 81, 126; элаидиловый спирт, 79, 82,5—83,5; циклогексен, 41, 94—97 (перемешивают 4,5 часа, после кипячения с KOH нейтрализуют, упа-

ривают и в-во извлекают $CHCl_3$); аценафтилен, 28, 203—208 (встряхивание 2 часа); оливковое масло (0,1 моля), 97, 125—132; касторовое масло (низкоплавкий и высокоплавкий изомеры разделены в $CHCl_3$), 30, 108—111 и 7, 135—137; метилундеценоат, 42, 84—87,5 (перемешивание 12 час., кипячение с водн. CH_3COOH 2,5 часа); метиллинолеат (получены два тетрола с двойным кол-вом J_2 и **II**, разделены в ацетоне), 14, 173, и 15, 163—165 (из 50%-ного сп.); олеиновая к-та, 56, 123—127. Даны методы очистки некоторых **I**. Часть IV см. РЖХим, 1957, 37810). И. Котляревский

51152. Исследование окисления изолимонной кислоты йодной кислотой. Йоханнесен, Нурдаль (Untersuchungen über die Oxydation von Isozitronensäure mit Perjodsäure. Johannesen Björn, Nordal A.), Pharm. acta helv., 1956, **31**, № 6, 339—347 (нем.; рез. англ., франц., итал.)

Изучено окисляющее действие HJO_4 на изолимонную к-ту (**I**), выделенную из *Sedum spectabile* через диметиловый эфир лактонной формы **I**. Р-ция контролировалась потреблением HJO_4 и исследованием образующихся в-в. При ~20° р-ция протекает очень медленно, часть **I** превращается в лактонную форму; при 37° наблюдается более быстрое потребление HJO_4 и обнаружено небольшое кол-во карбонильных соединений, при 100° окисление протекает быстро; через 1 час кол-во карбонильных соединений достигает максимума (0,53 моля) и вследствие дальнейшего окисления уменьшается; среди летучих продуктов найдены CO_2 и CH_2O. При аналогичном окислении лимонной к-ты (100°) карбонильные соединения не образуются.

А. Травин

51153. Выделение и идентификация янтарной и глутаровой кислот в виде *n*-фенилазоанилов. Хенбест, Оуэн (Isolation and characterisation of succinic and glutaric acids as *p*-phenylazoanils. Henbest H. B., Owen T. C.), J. Chem. Soc., 1955, Aug., 2968—2969 (англ.)

Янтарную (**I**), глутаровую (**II**) и α,α-диметилянтарную к-ту (**III**) идентифицируют путем превращения в окрашенные кристаллич. *n*-фенилазоанилы, которые очищают хроматографированием на Al_2O_3: $\overline{OCO(CH_2)_nCO} \to C_6H_5N_2C_6H_4NHCO(CH_2)_nCOOH$ (IV) $\to C_6H_5N_2C_6H_4-\overline{NCO(CH_2)_nCO}$ ($n = 2,3$). *n*-Фенилазоанилы удается получить даже из сильно загрязненных образцов **I—III**. Небольшие кол-ва *n*-фенилазоанилов можно идентифицировать по их УФ-спектрам. 6 *г* **I** и 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ нагревают 30 мин. при 100°, упаривают в вакууме, остаток растворяют в 20 *мл* $CHCl_3$ и кипятят 30 мин. с 10 *г* *n*-аминоазобензола (**V**) (очищен хроматографированием) в 20 *мл* $CHCl_3$, получают 13,5 *г* **IV** ($n = 2$), т. пл. 217° (разл., из сп.). 1,1 *г* **IV** ($n = 2$) растворяют при кипячении в 30 *мл* CH_3COCl, упаривают в вакууме, продукт хроматографируют на Al_2O_3, желтый одиночный слой вымывают C_6H_6-эфиром (3 : 1), выделяют 0,9 *г* *n*-фенилазоанила **I**, т. пл. 214° (из сп.), $\lambda_{макс}$ 3230, ε 22 000. Аналогично из 1,4 *г* ангидрида **II** и 2,61 *г* **V** получают **IV** ($n = 3$) с выходом 90%, т. пл. 190—192° (из водн. сп.), из которой при действии CH_3COCl образуется *n*-фенилазоанил **II**, выход 90%, т. пл. 219° $\lambda_{макс}$ 3210, ξ19 100. 1 *г* **III** нагревают с 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (100°, 30 мин.), упаривают при 80°/20 *мм*, полученный ангидрид кипятят 30 мин. с 1,34 *г* **V** в $CHCl_3$, выделяют смесь к-т, из которой получают *n*-фенилазоанил **III**, выход 80%, т. пл. 136° (из водн. сп. или CH_3COOH), $\lambda_{макс}$ 3250, ξ19,900. Описано окисление 3-дегидро-β-ионона и полученного из него (конденсацией с ацетиленом) ацетиленового спирта, $C_{15}H_{20}O$, т. пл. 31°. В продуктах окисления найдена **III**, идентифицированная в виде ее *n*-фенилазоанила. А. Файнзильберг

51154. Синтез сложных эфиров лигноцеринового спирта и лигноцериновой кислоты. Халецкий А. М., Горская Н. М., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 10, 2765—2767

Синтезированы сложные эфиры лигноцеринового спирта, *н*-$C_{24}H_{49}OH$ (**I**) и сложные эфиры лигноцериновой к-ты (**II**); последняя получена окислением **I** (Халецкий А. М., Соломоник Н. Н., ЖОХ, 1947, 17, 1171). Нагревают 10 час. смесь 1 моля **I** (т. пл. 74—76°), 4 молей к-ты и 2 молей конц. H_2SO_4; получают (перечисляются исходная к-та, эфир, т-ра р-ции в °С, выход в %, т. пл. в °С): $C_{17}H_{35}COOH$, $C_{42}H_{82}O_2$, 100, 79, 44—48 (из сп.); $CH_2(COOH)_2$, $C_{51}H_{100}O_4$, 140, 94,5, 80—81 (из хлф.); $HOOC(CH_2)_6COOH$, $C_{54}H_{106}O_4$, 155—160, 56,8, 79—80 (из хлф.). Нагреванием **I** с $(CH_3CO)_2O$ при 100° получают ацетат **I**, т. пл. 55—57° (из сп.). Этерификацией **I** безводн. $(COOH)_2$ при 185—190° получен оксалат **I**, выход 81,9%, т. пл. $C_{50}H_{98}O_4$, 81—82° (из хлф.). Взаимодействием **I** с 2 молями безводн. HCOONa в присутствии $NaHSO_4$ получают (за 10 час., 100°) формиат **I**, выход 61,1%, т. пл. 57—59° (из смеси ацетон + хлф.; 1 : 1). Нагревают (10 час. 180°) 4 моля этиленгликоля с одним молем **II**, выход моноэфира $C_{26}H_{52}O_3$ 28,8%, т. пл. 79—81° (из хлф.), выход эфира $C_{50}H_{98}O_4$ 44,21%, т. пл. 74—76° (из ацетона). Аналогично из **II** и глицерина (200°, 10 час.) получают изомерные дилигноцериноглицериновые эфиры состава $C_{51}H_{100}O_5$: с т. пл. 73—75° (из ацетона), выход 24,3%, 63—67° (из хлф.), выход 28,5%. Б. Мерков

51155. Исследование сложных эфиров диолов и триолов. Го, Гианг Нгуэн Тханх (Recherches sur des esters de diols et de triols. Gault Henry, Giang Nguyen Thanh), C. r. Acad sci., 1956, **243**, № 20, 1530—1532 (франц.)

Сложные эфиры диолов и триолов, содержащие свободную OH-группу, получают ацетилируя бутанол-1-он-3 (**I**) и 1-оксиметилбутанол-1-он-3 (**II**) и восстанавливая CO-группы полученных эфиров каталитич. гидрированием. К смеси 0,75 моля **I** и 1,65 моля пиридина прибавляют при —10° 1,65 моля CH_3COCl в $CHCl_3$, через 4 часа (—10°) нагревают 1 час до 50° и оставляют на 12 час. Подкисляют 10%-ной H_2SO_4, хлороформенный р-р нейтрализуют $NaHCO_3$, получают ацетат **I** (**III**), т. кип. 97°/15 *мм*. Побочно образуется незначительное кол-во $(CH_3CO)_2CHCH_2OCOCH_3$, т. кип. 112—113°/15 *мм*; фенилгидразон, т. пл. 205°. Аналогично **III** (но без нагревания) готовят диацетат **II** (**IV**), т. пл. 84° (из сп.). **III** гидрируют (скелетный Ni, 90°, 100 *ат*) в среде $CH_3COOC_2H_5$, получают $CH_3CHOHCH_2CH_2OCOCH_3$, т. кип. 102—104°/15 *мм*. Гидрируя **IV** при 155° и 140 *ат*, получают $CH_3CHOHCH(CH_2OCOCH_3)CH_2OCOCH_3$, т. кип. 172—173°/0,5 *мм*. Б. Мерков

51156. Реакция Реформатского. Сообщение III. Реакции γ-бромкротоновых эфиров. Каноника, Фьекки, Адоббати (Reazioni di Reformatzkj. Nota III. Reazioni degli esteri γ-bromocrotonici. Canonica L., Fiecchi A., Adobbati M.), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1954, 87, № 2, 257—275 (итал.)

Показано, что при конденсации $X—CH_2—CR=CH—COOR'$ (**I** X = Br, R = H, R' = C_2H_5; **II** X = Br, R = CH_3, R' = CH_3; **III** X = Br, R = CH_3, R' = C_2H_5) с фенолом (**IV**) и диэтиламином (**V**) образуются нормальные продукты р-ции: (**VI**) (X = C_6H_5O, R = H, R' = C_2H_5), (**VII**) (X = C_6H_5O, R = CH_3, R' = CH_3), (**VIII**) (X = C_6H_5O, R = CH_3, R' = C_2H_5), (**IX**) (X = $(C_2H_5)_2N$, R = H, R = C_2H_5) и (**X**) (X = $(C_2H_5)_2N$, R=CH_3, R'=CH_3). Строение последних доказано окислением $KMnO_4$, каталитич. гидрированием и последующим омылением. Гидрирование **VII** и **X** наряду с нор-

мальными продуктами восстановления приводит к **IV**, **V** и соответствующим жирным к-там—продуктам гидрогенолиза γ—С-связи. Фенолят Na (из 2,7 *г* Na и 10 *г* **IV**) кипятят 6 ч. в C_6H_6 с 15 *г* **I**, обрабатывают двойным объемом 5% NaOH в 20%-ном спирте и экстрагируют бензолом, выход **VI** 9,2 *г*, т. кип. 107°/2,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5165, d^{20} 1,073. В аналогичных условиях из 22,5 *г* **III** получают 7,8 *г* **VIII**, т. кип. 166—168°/30 *мм*, 121—123°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5194, d^{20} 1,065. 16 *г* **IV** кипятят с 23 *г* **I** в 75 *мл* метилэтилкетона с 20 *г* K_2CO_3 8 час., выход **VI** 18,8 *г*. Аналогично из 16,7 *г* **III** получают 11 *г* **VIII**, а из 20 *г* II — 17,5 *г* **VII**, т. кип. 118—120°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,5258. Взаимодействие 5,14 *г* **I** с 4,2 *г* **V** в бензоле (4 часа при 0°) приводит к **IX**, т. кип. 110—112°/14 *мм*; хлоргидрат (**XI**), т. пл. 144—145° (из ацетона-эф.); аналогично из II получают **X** с выходом 66%, т. кип. 98—100°/15 *мм*, $n^{17}D$ 1,4439; хлоргидрат, т. пл. 174—175° (из ацетона). 7 *г* этилового эфира α-броммасляной к-ты, 8,6 *г* **V** в 30 *мл* бензола кипятят 80 час., получают этиловый эфир α-диэтиламиномасляной к-ты, т. кип. 84°/12 *мм*; хлоргидрат, гигроскопичное масло. При гидролизе 0,5 *г* **VI** 3% спирт. NaOH (6 час. при 20°) образуется 0,12 *г* γ-феноксикротоновой к-ты, т. пл. 136° (из бзл.-петр. эф.). Омылением 0,946 *г* **VII** водно-метанольным NaOH (кипячение 30 мин.) получают 0,48 *г* γ-фенокси-β-метилкротоновой к-ты, т. пл. 108—109° (из петр. эф.), в более жестких условиях к-ту выделить не удалось, образуется в-во, дающее динитрофенилгидразон. Гидрирование **VI** на PtO_2 и последующий гидролиз 30% NaOH (12 час. при 20°) приводит к γ-феноксимасляной к-те, т. пл. 64°. При гидрировании в аналогичных условиях **VII** и омылении спирт. NaOH наряду с γ-фенокси-β-метилмасляной к-той, т. пл. 44° (из петр. эф.), образуется некоторое кол-во фенола и изовалериановой к-ты. Гидрирование **IX** на Pd/C приводит к этиловому эфиру γ-диэтиламиномасляной к-ты; хлоргидрат, т. пл. 111—112°; рейнекат, т. пл. 113—114°. При гидрировании **XI** на PtO_2 при 20° и последующей обработке HCl образуются хлоргидрат γ-диэтиламиномасляной к-ты, т. пл. 166° (из ацетона-эф.), и небольшое кол-во хлоргидрата **V**. При исчерпывающем гидрировании 1,06 *г* **X** на 0,2 *г* 5% Pd/C при 20° получают 0,516 *г* хлоргидрата **V** и, после омыления нейтр. фракции, изовалериановую к-ту в виде бензилтиурониевой соли, т. пл. 151°. При поглощении 1 моля H_2 **X** образует смесь эфиров, которая при омылении дает в основном ββ-диметилакриловую к-ту и немного изовалериановой к-ты. При окислении **VI** посредством $KMnO_4$ в водн. диоксане образуется феноксиуксусная к-та. При окислении $KMnO_4$ в водн. ацетоне **VII** дает феноксиацетон и феноксиуксусную к-ту. Сообщение II см. РЖХим, 1955, 31541. Э. Будовский

51157. Получение винилацетата в жидкой фазе. **Ковач, Турзо** (Vinilacetát előállítása folyékony fázisban. Kovács László, Thurzó György), Vegyipari kut. int. közl., 1954, 4, 216—221 (венг.)

Исследовались условия получения винилацетата (**I**) из ацетилена (**II**) по способу Грота и Йогансена (пат. США 2376964, 1945 г.). К р-ру 6 *г* мышьяковой к-ты (**III**) в 600 *г* CH_3COOH (**IV**), 52,5 *г* $(CH_3CO)_2O$ (**V**) и 20 *г* 40%-ной H_2F_2 (**VI**) в атм. сухого **II**, добавляют р-р 2,8 *г* HgO в 400 *г* **IV** и 52,5 *г* **V**, через 30 мин. (50—60°) охлаждают до 10° и пропускают **II** при давл. 100 *мм*. Из продуктов р-ции отгоняют до 50°/50 *мм* фракцию, содержащую **I** и **IV**, затем до 20—3 *мм* перегоняют **IV**, **V** и этилидендиацетат (**VII**). В ходе р-ции (с накоплением **I**) скорость образования **I** падает, скорость образования **VII** растет. После 2,5 час. (конверсия **IV** 68%) выход **VII** превышает выход **I**. Исследовалась зависимость выхода **I** от кол-ва добавляемых катализаторов. При добавке 0,5 *г* HgO, 0,85 *г* **III**, 1,75 *г* 40%-ного **VI** (3 часа, 15—25°, конверсия 66%) выход **I** 670 *г*/1 *г* HgO. Проверен и улучшен метод получения **I** из C_2H_2 и **IV** в присутствии Hg-соли мышьяковой к-ты по Гроту и Йогансену (пат. США 2376964). В 333 *г* лед. **IV** растворяют 0,85 *г* H_3AsO_4, осаждают 53 *г* 98%-ного **V**, растворяют осадок 1,75 *г* **VI**. К полученному р-ру добавляют р-р 0,5 *г* HgO в 167 *г* **IV**, выдерживают 30 мин. при 50—60°, охлаждают до 15°. Через р-р пропускают 3 часа сухой **II** (10 *см* вод. ст.), поднимая т-ру к концу р-ции до 25—30°. Собирают фракцию до 50°/50 *мм*, содержащую **I** и **IV**; **I** выделяется повторными вакуум-перегонками. Конверсия 66%, выход 84,5% на **II**, 65,5% на **IV**, 670 *г* **I**/1 *г* HgO. Увеличение продолжительности р-ции, при увеличении степени конверсии не увеличивает выхода **I** вследствие образования $CH_3CH(OCOCH_3)_2$. Р-цию нужно проводить непрерывно с циркуляцией реакционной массы между реактором и испарителем для испарения **I** при 13 *мм* рт. ст. Длительность катализатора 16,5 час. Конверсия 66,8%, выход 79,7%, получены 238 *г* **I**/1 *г* HgO. В промышленных условиях более выгоден парофазный процесс, так как жидкофазный процесс энергоемок и вызывает сильную коррозию аппаратуры. Промышленное использование метода затруднено из-за больших расходов энергии на охлаждение. И. Амбруш

51158. Побочные продукты синтеза акрилонитрила из ацетилена и синильной кислоты. I. Нейтральные составляющие. **Моримото** (By-products of acrylonitrile synthesis from acetylene and hydrocyanic acid. I. Neutral constituents. Morimoto Shiro), Bull. Chem. Soc. Japan, 1956, **29**, № 4, 450—455 (англ.)

Конденсацией 2443 *г* HCN с CH≡CH (1 : 3,2—4,4) над 1,7 *л* ZnO на пемзе (прокаливают осажденную на пемзе $Zn(OH)_2$ при 400—500°) при 330—560° за 132,5 часа получают 1471 *г* акрилонитрила, 160 *г* динитрила янтарной к-ты и 242,5 *г* побочных в-в, из которых обработкой к-той и щелочью выделено 229 *г* нейтр. в-в (**I**). Из **I** получены пропионитрил (**II**), т. кип. 95,8—97°, бензонитрил, т. кип. 190,6°, и нафталин, т. пл. 80,2°. **II** выделен в виде хлоргидрата α-иминопропилмеркаптоуксусной к-ты пропусканием HCl (газа) в р-р 1 *г* **II** и 2 *г* тиогликолевой к-ты в эфире, выход 0,5 *г*, т. пл. 123—124° (разл.). По т-рам кипения и ИК-спектрам идентифицированы 1-цианобутадиен, 2-цианобутадиен и 1-, 2- и 3-цианогексатриены. И. Котляревский

51159. О получении диэтиламиноацетонитрила и N,N-диэтилэтилендиамина. **Вишневская Г. И., Мостовова Г. А., Фиалков Ю. А., Хаскин И. Г.**, Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 5, 630—632

Диэтиламиноацетонитрил (**I**) почти с колич. выходом образуется при взаимодействии диэтиламина (**II**), CH_2O и циангидрина ацетона (**III**). Синтез **I** катализируется следами NaOH, в р-ции применяется 5—30%-ный избыток CH_2O. **I** восстанавливается Na в спирте в N,N-диэтилэтилендиамин (**IV**). К 0,43 моля **II** добавляют при 0° последовательно 0,56 моля 33,5%-ного р-ра CH_2O, 5 *мл* 0,1 н. NaOH и 0,45 моля **III**, через 3 часа (~20°, перемешивание) извлекают **I** $CHCl_3$, выход 93,5%, т. кип. 73—74°/26 *мм*. Аналогично получены α-диэтиламино-α-анизилацетонитрил (выход 89%) и α-диэтиламинопропионитрил (выход 40%). Конц. толуольный р-р неперегнанного **I** (из 2,2 моля **II**, 2,37 моля CH_2O, 2 *мл* 0,5 н. NaOH и 2,26 моля **III**, экстракция толуолом) смешивают с 0,7 *л* абс. спирта и смесь прибавляют при перемешивании к 280 *г* Na в 1400 *мл* кипящего толуола. Через 3—4 часа добавляют 800 *мл* воды, органич. слой подкисляют конц. HCl и отгоняют р-рители до 103—104°. Остаток нейтрализуют 40%-ным KOH и высаливают KOH. При разгонке выделяют фракции: т. кип. 110—118° (содержит 71% **IV**), т. кип. 144—147° (95,5% **IV**) Из щел. р-ров после высаливания и сушки экстрагируют C_6H_6 дополнительное кол-во **IV**; общий выход 67,8% (на **I**). О. Нефёдов

51160. О взаимодействии алифатических диазосоединений с аммиаком. Виланд, Пейль (Umsetzungsprodukte aliphatischer Diazoverbindungen mit Ammoniak. Wieland Theodor, Peil Heinz), Chem. Ber., 1956, **89**, № 10, 2408—2414 (нем.)

Исследовано взаимодействие диазоуксусного эфира (**I**) с NH_2OH (**II**) и NH_3, а также действие последнего на CH_2N_2. 2 *г* **I** с небольшим избытком водн. р-ра **II** в присутствии C_5H_5N оставляют длительное время (40°); проявленная $FeCl_3$ бумажная хроматограмма показывает наличие пяти гидроксамовых к-т, среди них α-гидроксиламиноацетогидроксамовая к-та. 5 *г* **I** с 100 *мл* конц. NH_4OH нагревают 10 час. (60—70°), упаривают в вакууме и при помощи электрофореза на бумаге идентифицируют глицинамид, глицин, аспарагиновую к-ту, ее диамид и пептид из глицина и аспарагина. Кипячение **I** с избытком спиртово-водн. р-ра CH_3NH_2 5 час. привело к N-метилглицину. **I** с 2,4-$(NO_2)_2$-$C_6H_3NH_2$ не взаимодействует. 1,5 *г* CH_2N_2 в 50 *мл* эфира с 100 *мл* конц. NH_4OH выдерживают (~ 20°) 1—2 часа, упаривают в вакууме, идентифицируют (электрофорез) CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ и коламин, возникающий за счет образования CH_2O из CH_2N_2. Дано объяснение механизма протекающих процессов. И. Горбачева

51161. Взрыв во время получения диазоацетонитрила. Филлипс, Чампион (An explosion during the preparation of diazoacetonitrile. Phillips Donald D., Champion William C.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5452 (англ.)

Описан случай взрыва конц. р-ра диазоацетонитрила (**I**) в CH_2Cl_2. Отмечено, что **I** надо применять только в разб. р-ре. Подобный случай взрыва **I** был сообщен ранее (см. РЖХим, 1956, 9959). Ю. Розанова

51162. О продуктах С-замещения гидразо- и азо-*трет*-бутана и их распаде. Гольдшмидт, Зарнецкий (Über C-Substitutionsprodukte des Hydrazo- und Azo-*t*-butans und ihren Zerfall. Goldschmidt Stefan, Sarnecki Wilhelm), Liebigs Ann. Chem., 1955, **595**, № 3, 179—192 (нем.)

При восстановлении диметилового эфира азоизомасляной к-ты $H_3COCO(CH_3)_2CN{=}NC(CH_3)_2COOCH_3$ (**I**) $LiAlH_4$ образуется 2,2′-азоизобутанол (**II**), который разлагается лишь при 200° и легко гидролизуется водой или к-тами с образованием HCHO и $(CH_3)_2CO$. Восстановление диметилового эфира гидразо-изомасляной к-ты (**III**) $LiAlH_4$ в отсутствие воздуха приводит к 2,2′-гидразоизобутанолу (**IV**), а в присутствии воздуха к **II**. При восстановлении динитрила гидразоизомасляной к-ты (**V**) $LiAlH_4$ получают 2,2′-гидразоизобутиламин (**VI**), амино-*трет*-бутилгидразин (**VII**), ацетон и HCN, а при восстановлении динитрила азоизомасляной к-ты (**VIII**) основными продуктами являются амино-*трет*-бутилгидразон ацетона (**IX**), азин ацетона (**X**) и HCN. Взаимодействие **IV** с $SOCl_2$ приводит к 2,2′-азоизобутилхлориду (**XI**). К 0,055 моля $LiAlH_4$ в 50 *мл* абс. эфира в токе чистого N_2 при 35° прибавляют 0,035 моля **III** в 100 *мл* абс. эфира, кипятят 1 час, разлагают водой, 10 *г* винной к-ты и 80 *мл* 25%-ного KOH, эфиром извлекают **IV**, выход 82%, т. кип. 140°/1 *мм*, 145°/2 *мм*, т. пл. 85—86° (из хлф.), в присутствии воздуха переходит в **II**; хлоргидрат **IV**, т. разл. 155—160° (из эф.-CH_3OH). Так же (но без применения N_2) из 0,104 моля **I** и 0,13 моля $LiAlH_4$ получают **II**, выход 77%, т. пл. 74° (из бзл.). Через суспензию **II** в 2 н. HCl 5 дней пропускают воздух, упаривают в вакууме и получают хлоргидрат окси-*трет*-бутилгидразона формальдегида, выход ~ 100%, т. разл. 108°; дибензоильное производное (по Шоттену — Бауману), т. пл. 164,5° (из CH_3OH). Смесь 2 *г* **II**, 30 *мл* пиридина и 5 *мл* уксусного ангидрида нагревают 45 мин. до 100°, получают диацетат **II**, выход 96%, т. кип. 90°/0,4 *мм*, 108°/1,8 *мм*. В атмосфере чистого N_2 0,1 моля **V** при 35° постепенно прибавляют к 0,3 моля $LiAlH_4$ в 350 *мл* абс. эфира, кипятят еще 1 час и после обработки, как при получении **IV**, выделяют **VI**, выход 39%; дипикрат т. пл. 198° (из абс. сп.); диацетат, т. разл. 140° (из водн. диоксана); побочно получается **VII**; дибензальное производное, т. пл. 94—100° (из CH_3OH) и HCN. 0,052 моля **VIII** кипятят с 0,13 моля $LiAlH_4$ в 350 *мл* абс. эфира в атмосфере чистого N_2, улавливают выделяющийся CH_3NH_2, разлагают 25 *г* винной к-ты и 150 *мл* 30%-ного KOH; водн. слой промывают эфиром, при разгонке (атмосфера N_2) выделяют: **X**, т. кип. 51—54°/37 *мм*; **IX**, т. кип. 57—59°/1,4 *мм*, 79°/14 *мм*, пикрат, т. пл. 170° (из сп. разл.); хлоргидрат, т. пл. 160° (разл.); 2-гидразиноизобутиламин, т. кип. 71—105°/12 *мм*, хлоргидрат, т. пл. 205—206° (разл.); дибензальное производное, т. пл. 93—98°. Р-р 0,023 моля **IV** в 5 *мл* $CHCl_3$ оставляют на 12 час. с 0,046 моля $SOCl_2$ и затем кипятят 1 час с еще 0,023 моля $SOCl_2$, $CHCl_3$ отгоняют, эфир. р-р остатка промывают Na_2CO_3 и водяным паром отгоняют **XI**, выход 18%, т. кип. 92°/12 *мм*, т. пл. 23—24°. И. Котляревский

51163. Синтезы с помощью дипиридиновой соли фосгена. Шольтиссек (Synthesen mit Hilfe des Dipyridiniumsalzes des Phosgens. Scholtissek Christoph), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2562—2565 (нем.)

Дипиридиниевая соль фосгена $[(C_5H_5N+)_2CO]\cdot 2Cl^-$ (**I**), устойчивое (без доступа влаги) в-во, конденсируется с различными соединениями с выделением пиридина и освобождением несвязанного $COCl_2$, благодаря чему может заменять $COCl_2$ в синтезах. Изучено взаимодействие **I** с анилином (**II**), метиланилином (**III**), этаноламином (**IV**), гексаметилендиамином (**V**), холестерином (**VI**) и 4-оксихолестерином (**VII**). $COCl_2$ пропускают в 10%-ный р-р пиридина в абс. C_6H_6 30 мин., **I** высушивают в вакууме при 20°. К 2,5 *г* **I** в 100 *мл* эфира добавляют 0,7 *мл* **II** в 50 *мл* эфира и встряхивают 10 мин., к половине р-ра добавляют р-р CH_3NH_2 в эфире, выход метилфенилмочевины 100%, т. пл. 149—150° (из сп.); ко второй половине р-ра прибавляют фенилгидразин, синтезирован 1,4-дифенилсемикарбазид (**VIII**), т. пл. 176°. 0,5 *г* **VIII** + 3 *г* **I** в 40 *мл* абс. тетрагидрофурана кипятят 1 час, получают 1,4-дифенил-2,5-дикетотриазолин, выход 70—80%, т. пл. 174° (из CH_3OH). 3 *г* **I** в 80 *мл* C_6H_6 с 4 *мл* **III** встряхивали 10 мин., добавляли воду, выход $C_6H_5N(CH_3)COCl$ 0,6 *г*, т. пл. 89° (из CH_3OH + вода), при кипячении 2 часа образуется симметричная диметилдифенилмочевина, т. пл. 121° (из CH_3OH). 4 *г* **I** в 150 *мл* эфира и 2 *мл* **IV** встряхивают 10 мин., к половине р-ра добавляют р-р 90° (из бзл.). К 3 *г* **I** в 35 *мл* ксилола прибавляют 1 *мл* CH_3COOH. По окончании выделения CO_2 осадок кипятят 5 час. с 1 *г* **VI**, получают ацетат **VI**, выход 100%, т. пл. 113—114° (из CH_3OH). Р-р 4 *г* **VII** в 60 *мл* C_6H_6 встряхивают 1 час с 1,1 *г* **I**, разлагают водой, выход карбоната **VII** 100%, т. пл. 172° (из CH_3OH). Р-ция **I** и **V** в эфире дает полимочевину. К. Пузицкий

51164. Промоторы капельной конденсации пара. Часть I. Получение соединений, содержащих монофункциональные сернистые группы. Блэкман, Дьюар (Promoters for the dropwise condensation of steam. Part I. Preparation of compounds containing monofunctional sulphur groups. Blackman L. C. F., Dewar M. J. S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 162—165 (англ.)

Синтезированы сернистые соединения — возможные промоторы капельной конденсации пара на металлич. поверхностях. К 57 *г* $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OH$ и 11,2 *г* KOH прибавляют 52 *г* CS_2, через 15 час. (~ 20°) выделяют $C_{18}H_{37}OCSSK$ (**I**), выход 73 *г*, т. пл. 206° (разл., из сп.). 1,1 *г* C_2H_5Br, 3,8 *г* **I** и 20 *мл* спирта кипятят 2 часа, прибавляют 10 *мл* воды, извлекают эфиром $C_{18}H_{37}OCSSC_2H_5$, выход 3,4 *г*, т. пл. 38—39° (из

$CH_3COCH_3 + CH_3OH$). Аналогично получены: $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OCSSCH_2(CH_2)_{16}CH_3$, т. пл. 54,5° (из CH_3COCH_3); $CH_3(CH_2)_{16}CH_2OCSSCH_2C_6H_5$, т. кип. 160°/3 *мм*, т. зам. ~ 20°, и $C_2H_5OCSSCH_2(CH_2)_{16}CH_3$, т. пл. 41,5—42° (из сп.); $ClCSSC_2H_5$ (**II**), т. кип. 90°/34 *мм* (по Braun, Ber., 1902, **35**, 3377); одновременно образуется $C_2H_5SCSSC_2H_5$, т. кип. 110°/34 *мм*; аналогично получают $ClCSSC_{12}H_{25}$, т. кип. 176—178°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5196. Из 5 *г* $C_{12}H_{25}SH$ (**III**) и 3,5 *г* **II** в 20 *мл* CS_2 (~ 20°,6 дней) получают $C_{12}H_{25}SCSSC_2H_5$, т. кип. 116—118°/4 *мм*, $n^{20}D$ 1,4872. Аналогично из 8,1 *г* **III**, 2,3 *г* $CSCl_2$ и 20 *мл* CS_2 синтезируют $C_{12}H_{25}CSSC_{12}H_{25}$, выход 7,1 *г*, т. пл. 51—52,5° (из сп.). 16,7 *г* $CH_3(CH_2)_{16}CH_2Br$ (**IV**) и 5,3 *г* KSCN в 80 *мл* спирта кипятят 3 часа, выделяют $C_{18}H_{37}SCN$ (**V**), выход 13,5 *г*, т. кип. 120°/0,9 *мм*, т. зам. ~ 25°. Из 16,7 *г* **IV** и 8,5 *г* KSeCN получают $C_{18}H_{37}SeCN$, выход 15 *г*, т. пл. 59,5—60° (из эф.). 3,1 *г* **V** и 4 *мл* CH_3COSH кипятят 3 часа, выделяют $CH_3CONHCS_2C_{18}H_{37}$, выход 3,6 *г*, т. пл. 95—96° (из сп.). 1 *г* **V** сушат 24 часа над P_2O_5, обрабатывают 5 *мл* охлажд. до ~ 0° 96%-ной H_2SO_4, разлагают льдом, осаждают водн. CH_3COCH_3, выделяют $C_{18}H_{37}SCONH_2$, выход 0,8 *г*, т. пл. 111—112° (из CH_3COCH_3). По методу (см. Frank, Smith, Org. Synth., 1941, **21**, 36) синтезирован $C_{18}H_{37}SH$, т. кип. 145—148°/1 *мм*, т. пл. 55—56°. Р-р октадецилтиуронийбромида кипятят 10 мин. со спирт. р-ром пикриновой к-ты, выделяют октадецилтиуронийпикрат, т. пл. 124,5—125° (из сп.). 2,95 *г* **III** кипятят 15 мин. с 0,6 *г* NaOH в спирте, прибавляют 4,93 *г* **IV** в спирте и кипятят 2 часа. Через 2 часа (0°) выделяют $C_{12}H_{25}SC_{18}H_{37}$, выход 6,5 *г*, т. пл. 53,5° (из сп.). 3 *г* $C_{17}H_{35}COCl$ при ~ 30° обрабатывают 2 *г* **III**, через 2 часа (~ 20°) нагревают при 60° 1 час и обрабатывают 20 *мл* петр. эфира при 40°, выделяют $C_{17}H_{35}COSC_{12}H_{25}$, выход 4,3 *г*, т. пл. 53,5° (из CH_3COCH_3). Е. Караулова

51165. Промоторы капельной конденсации пара. Часть II. Получение соединений, содержащих полифункциональные сернистые группы. Блэкман, Дьюар (Promoters for the dropwise condensation of steam. Part II. Preparation of compounds containing polyfunctional sulphur groups. Blackman L. C. F., Dewar M. J. S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 165—169 (англ.)

Синтезирован ряд полифункциональных соединений, аналогичных монофункциональным соединениям, описанным в ч. I. Атомы галоида в $Br(CH_2)_{10}Br$ (**I**), $Br(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$ (**II**) и в $Br(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}Br$ (**III**) замещены с образованием алкил- и алкилзамещ. производных ксантогенатов, селеноцианатов, тиоцианатов, меркаптанов и тиуронийпикратов. Из 4,4 *г* $HO(CH_2)_{10}OH$, 2,8 *г* KOH и 4 *г* CS_2 получают $KS_2CO(CH_2)_{10}OCS_2K$ (**IV**), выход 7,3 *г*, т. пл. 290° (из сп.). Из 0,22 *г* C_2H_5Br и 0,4 *г* **IV** в спирте (нагревание) образуется $C_2H_5S_2CO(CH_2)_{10}OCS_2C_2H_5$, выход 0,28 *г*, т. кип. 49—50° (из петр. эф.). Аналогично получают $C_{18}H_{37}S_2CO(CH_2)_{10}OCS_2C_{18}H_{37}$, т. пл. 53,5—54°. Из 3 *г* **I** и 3,2 *г* $C_2H_5OCS_2K$ (**V**) в спирте (нагревание) синтезируют $C_2H_5OCS_2(CH_2)_{10}S_2COC_2H_5$, выход 2,6 *г*, т. пл. 34—35° (из петр. эф.). Аналогично получают $H_{37}C_{18}OCS_2(CH_2)_{10}S_2COC_{18}H_{37}$, т. пл. 55,5—56° (из CH_3COCH_3). 6 *г* **I**, 3 *г* KSCN в 40 *мл* спирта (нагревание) дают $NCS(CH_2)_{10}SCN$ (**VI**), выход 2,1 *г* т. кип. 224—227°/2 *мм*. Аналогично получают $NCSe(CH_2)_{10}SeCN$, т. пл. 63—63,5° (из толуола). 1,3 *г* **VI** и 2 *мл* CH_3COSH (**VII**) кипятят 3 часа, избыток к-ты отгоняют в вакууме, выделяют 0,5 *г* $CH_3CONHCS_2(CH_2)_{10}SCSNHCOCH_3$, т. пл. 158—159° (из сп.). 1 *г* **VI** с 5 *мл* 96%-ной H_2SO_4 (см. часть I) дает $H_2NCOS(CH_2)_{10}SCONH_2$, выход 1 *г*, т. пл. 185,5—187° (из CH_3COCH_3 + петр. эф.). Из 12 *г* $ClCO(CH_2)_8COCl$ и 20 *г* $C_{12}H_{25}SH$ (**VIII**) синтезируют (см. часть I) $C_{12}H_{25}SOC(CH_2)_8COSC_{12}H_{25}$, выход 27 *г*, т. пл. 64—64,5° (из CH_3COCH_3). Аналогично из 6 *г* $C_{17}H_{35}COCl$ и 2 *г* $HS(CH_2)_{10}SH$ (**IX**) получают $C_{17}H_{35}COS(CH_2)_{10}SOCC_{17}H_{35}$, выход 7 *г*, т. пл. 81—81,5° (из $CH_3COCH_3 + CHCl_3$). 37,5 *г* $Br(CH_2)_{10}COOH$ и 6,5 *г* PCl_3 в 250 *мл* C_6H_6 кипятят 5 час., декантируют и повторно добавляют и затем отгоняют C_6H_6, продукт нагревают при 70° 20 мин., в высоком вакууме получают $Br(CH_2)_{10}COCl$ (**X**), т. зам. ~ 20°. Из 14,1 *г* **X** и 10,1 *г* **VIII** (~ 20°, 4 часа) синтезируют **II**, выход 17,8 *г*, т. пл. 43—44° (из CH_3COCH_3). 1 *г* **II** и 0,36 *г* **V** в спирте (нагревание) дают $C_{12}H_{25}SCO(CH_2)_{10}SCSOC_2H_5$, выход 0,8 *г*, т. пл. 39,5—40,5° (из петр эф.). Аналогично из 0,7 *г* **II** и 0,6 *г* $C_{18}H_{37}OCS_2K$ (**XI**) синтезируют $C_{18}H_{37}OCS_2(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$, выход 0,85 *г*, т. пл. 54—55° (из эф.). 0,7 *г* **II** и 0,23 *г* KSeCN в 5 *мл* спирта кипятят 2 часа, прибавляют 5 *мл* воды и кипятят 10 мин., упаривают и экстрагируют эфиром $NCSe(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$, выход (неочищ.) 0,7 *г*, т. пл. 71—72° (из эф.). Аналогично из 2,4 *г* **II** и 0,52 *г* KSCN получают $NCS(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$ (**XII**), выход 2,2 *г*, т. пл. 40,5—41° (из петр. эф.) 0,5 *г* **XII** и 2 *мл* **VII** (нагревание) дают $CH_3CONHCS_2(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$, выход 0,5 *г*, т. пл. 88—89° (из сп.+ петр. эф.). 0,5 *г* **XII** и 5 *мл* 96%-ной H_2SO_4 дают $C_{12}H_{25}SOC(CH_2)_{10}SCONH_2$, выход 0,42 *г*, т. пл. 97—99° (из сп.+ петр. эф.). 2,2 *г* **II** и 0,4 *г* $(NH_2)_2CS$ (**XIII**) в 15 *мл* спирта кипятят 6 час. (р-р А), обрабатывают 0,2 *г* NaOH в спирте и кипятят еще 2 часа (атмосфера N_2). Выделяют $HS(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$, выход 0,8 *г*, т. пл. 73—74° (из CH_3COCH_3 + петр. эф.). Р-р А нагревают со спирт. р-ром пикриновой к-ты, выделяют (при 0°) пикрат основания $H_2NC(=NH)S(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$, т. пл. 109—110° (из сп.). Из 0,45 *г* **VIII** и 1 *г* **II** синтезируют (см. часть I) $C_{12}H_{25}S(CH_2)_{10}COSC_{12}H_{25}$, выход 0,6 *г*, т. пл. 57—59° (из CH_3COCH_3). 28,3 *г* **X** и 10,3 *г* **IX** (5 час., ~20°) дают **III**, выход 28 *г*, т. пл. 67—68° (из CH_3COCH_3). Из 0,5 *г* **III** и 0,23 *г* **V** в спирте (нагревание) получают $C_2H_5OCS_2(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}S_2COC_2H_5$, выход 0,4 *г*, т. пл. 48—49° (из петр. эф.). Аналогично синтезируют $C_{18}H_{37}OCS_2(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}S_2COC_{18}H_{37}$, т. пл. 69—70° из эф). Из 0,5 *г* **III** и 0,21 *г* KSeCN в спирте (нагревание) получают $NCSe(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}SeCN$, выход 0,21 *г*, т. пл. 61—62° (из эф.). Аналогично с помощью KSCN синтезируют $NCS(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}SCN$ (**XIV**), т. пл. 67—68° (из петр. эф.). 0,5 *г* **XIV** с 2 *мл* **VII** (нагревание) дают $CH_3CONHCS_2(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}SCSNHCOCH_3$, выход 0,45 *г*, т. пл. 101—102,5° (из сп.). 0,5 *г* **XIV** с 5 *мл* 96%-ной H_2SO_4 дают $H_2NCOS(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}SCONH_2$, выход 0,4 *г*, т. пл. 113—114,5° (из сп.). Из 3,3 *г* **III** и 0,72 *г* **XIII** получают (аналогично соответствующей р-ции **II**) р-р Б, который обрабатывают 0,37 *г* NaOH, выделяют $HS(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}SH$, выход 1,4 *г*, т. пл. 105—107° (из сп.+ эф.). Из р-ра Б и пикриновой к-ты получают дипикрат основания $NH_2C(=NH)S(CH_2)_{10}COS(CH_2)_{10}SOC(CH_2)_{10}SC(=NH)NH_2$, т. пл. 134—135,5° (из сп.+ петр. эф.). Из 9,5 *г* **X**, 1,02 *г* глицерина и 4,32 *г* хинолина в 100 *мл* безводн. эфира (6 дней, ~ 20°) получают RBr_3 (**XV**) (R = —$(CH_2)_{10}OCOCH_2CH[COO(CH_2)_{10}$—$]CH_2COO$-$(CH_2)_{10}$— выход 4,4 *г*, т. пл. 50—50,5° (из петр. эф.). Из 0,4 *г* **XV** и 0,11 *г* **XIII** синтезируют, как описано выше, $R(SH)_3$, выход 0,14 *г*, т. пл. 67—68,5° (из CH_3COCH_3 + петр. эф.), и трипикрат основания $R[SC(=NH)NH_2]_3$, т. пл. 165—167° (смокает при 160°) (из сп.+ $CHCl_3$). Из 0,15 *г* **VIII**, 0,3 *г* NaOH и 0,2 *г* **XV** (в сп., кипячение) синтезируют $R(SC_{12}H_{25})_3$, выход (неочищ.) 0,13 *г*, т. пл. 64—65° (из петр. эф.). 1,67 *г* **XV** и 0,98 *г* **V** в спирте (нагревание) дают $R(S_2COC_2H_5)_3$, выход 0,63 *г*, т. пл. 44—45° (из сп.). Аналогично из 0,21 *г* **XV** и 0,29 *г* **XI** синтезируют

$R(S_2COC_{18}H_{37})_3$, выход 0,26 *г* т. пл. 66,5—55,5° (из CH_3COCH_3). Аналогично получают $R(SeCN)_3$, т. пл. 50—50,5° (из петр. эф.+ эф.), и $R(SCN)_3$ (**XVI**), т. пл. 32—32,5° (из петр. эф+ эф.). Из 0,38 *г* **XVI** и 0,5 *мл* **VII** синтезируют $(CH_3CONHCS_2)_3R$, выход (неочищ.) 0,4 *г*, т. пл. 118—119° (из сп.+ петр. эф.). 0,2 *г* **XVI** с 1 *мл* 96%-ной H_2SO_4 дают $[H_2NCOS]_3R$, выход (неочищ.) 0,15 *г*, т. пл. 123—124° (из CH_3COCH_3 + петр. эф.).

Е. Караулова

51166. Идентификация меркаптанов по их реакции с 2,4-динитрофенилсульфенилхлоридом. Бёме, Штахель (Über die Identifizierung von Mercaptanen durch Umsetzung mit 2,4-Dinitrophenyl-schwefelchlorid. Böhme Horst, Stachel Hans-Dietrich), Z. analyt. Chem., 1957, **154**, № 1, 27—28 (нем.)

К взвеси 0,6 *г* 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3SCl$ в 3—4 *мл* спирта прибавляют эквивалентное кол-во RSH. Осадок 2,4-$(NO_2)_2C_6H_3S_2R$ (**I**) перекристаллизовывают из спирта или спирта-петр. эфира. Описаны **I** (приведены R и т. пл. в °С): CH_3, 96; ClH_2CH_2, 84; $HOCH_2CH_2$, 107; *н*-C_3H_7, 54; $(CH_3)_2CH$, 62; $Cl(CH_2)_3$, 58; $ClCH_2CHClCH_2$, 106; C_6H_5, 86; *n*-$CH_3C_6H_4$, 114; $C_6H_5CH_2$, 112.

Г. Кондратьева

51167. Исправление к статье: Хельферих, Оттен «О двух алифатических аминосульфоновых кислотах». (Berichtigung zur Arbeit: «Über zwei aliphatische Aminosulfon-säuren». Helferich B., Otten G.), J. prakt. Chem., 1956, 4, № 3, 176 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 759.

51168. Структура стеркуловой кислоты. Льюис, Рафейел (Structure of sterculic acid. Lewis B. A., Raphael R. A.), Chemistry and Industry, 1957, № 2, 50 (англ.)

Синтезирована 9,11-диоксононадекановая к-та (**I**), идентичная с к-той, образующейся при озонолизе стеркуловой к-ты (**II**), чем еще раз подтверждено ранее предложенное (Nunn, J. Chem. Soc., 1952, 313) строение **II**. **I**. получена конденсацией децина-1 с монометиловым эфиром азелаиновой к-ты в присутствии $(CF_3CO)_2O$ с последующим щел. гидролизом (в мягких условиях) образующегося с низким выходом этилового эфира **I** (т. кип. 18,5°, выделен через Cu-соль, т. пл. 90—91°); т. пл. **I** 57—58° (из гексана).

Л. Хейфиц

51169. Последовательность гидрирования двойных связей циклопентадиена на Pd- и Pt-чернях. Фрейдлин Л. Х., Полковников Б. Д., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1, 83—85

На основании изучения кинетики гидрирования циклопентадиена (**I**) на Pd-черни (в циклогексане) и Pt-черни (в циклогексане или сп.) при 25° установлено, что в первом случае сопряженные связи **I** гидрируются последовательно (кинетич. кривая имеет перелом, соответствующий поглощению 1 моля H_2, в этот момент в р-ре нет **I**), а во втором — одновременно (кривая не имеет перелома, в р-ре все время присутствует **I**). Скорость гидрирования на Pt-черни зависит от кол-ва катализатора. Гидрирование **I** на $Pt/BaSO_4$ также протекает не избирательно.

С. Поддубная

51170. О равновесных смесях пяти- и шестичленных цикленов. Петров Ал. А., Докл. АН СССР, 1956, 109, № 3, 549—551

Исследованы равновесные конц-ии пяти- и шестичленных цикленов в присутствии Al_2O_3, активированной 1 н. HCl (**I**), и синтетич. алюмосиликата (**II**). В то время как на **I** изомеризация протекает гладко и практически достигается полное равновесие, на **II** идет также р-ция перераспределения водорода, которая искажает результаты, что вызывает расхождение равновесных конц-ий для **I** и **II**. Приведено объяснение этого явления. Изомеризация проводилась в проточной установке при 250—400° и объемной скорости 0,6. Содержание шестичленных циклонов в случае **I** определялось путем гидрирования фракций катализата, соответствующих по пределам выкипания изомерам исходных углеводородов, последующим дегидрированием над Pt/C при 305° и поглощением 98%-ной H_2SO_4. В случае **II** катализат вторично пропускался над **II**, а затем дегидрировался над Pt/C. Ниже приведены углеводороды, катализатор, т-ра в °С и конц-ия гексаметиленовых углеводородов в об. %: циклогексен, **II**, 250, < 5; **I**, 300, < 5; 1-метилциклопентен-1, **II**, 250, < 5; **I**, 300, < 5; 1-метилциклогексен-1, **II**, 250, 61; 300, 39; 400, 21; **I**, 300, 18; 400, 13; 1-этилциклопентен-1, **II**, 250, 55; 300, 34; 400, 27; **I**, 300, 20; 1,2-диметилциклопентен-1, **II**, 250, 20; 1,3-диметилциклопентен-1, **II**, 250, 15; 1-этилциклогексен-1, **II**, 250, 65; 300, 39; 400, 38; **I**, 300, 20; 1,3-диметилциклогексен-1, **II**, 250, 64; **I**, 300, 21; 1-пропилциклогексен-1, **II**, 250, 72; **I**, 300, 24; 1-гексилциклогексен-1, **I**, 300, 25; 1-гептилциклопентен-1, **I**, 300, 20.

Н. Беликова

51171. К вопросу о физических свойствах *цис*-1,3,5-триметилциклогексана. Либерман А. Л., Прянишникова М. А., Казанский Б. А., Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1956, № 9, 1142—1143

Получен *цис*-1,3,5-триметилциклогексан чистотой не ниже 99,5% и измерены его физ. константы: т. кип. 138,4°, т. зам. —43,2°, $n^{20}D$ 1,4263, d_4^{20} 0,76942.

А. Лихтер

51172. Циклические сульфаты *цис* и *транс*-циклогександиолов-1,2. Фостер, Ханкок, Оверенд (The cyclic sulphates of *cis*- and *trans*-cyclohexane-1:2-diol. Foster A. B., Hancock E. B., Overend W. G.), Chemistry and Industry, 1956, № 41, 1144—1145 (англ.)

При окислении циклич сульфитов *цис*- (**I**) и *транс*-(**II**)-циклогександиолов-1,2 с помощью $Ca(MnO_4)_2$ в водн. CH_3COOH получены соответствующие циклич. сульфаты *цис*-(**III**) (выход 33% т. пл. 36—37°) и *транс*-(**IV**) (выход 30%, т. пл. 54—55°) циклогександиолов-1,2. Показано, что кислый (КГ) и щел. (ЩГ) гидролиз **II** идет с разрывом SO-связи, приводя к *транс*-циклогександриолу-1,2 (**V**). КГ **I** происходит аналогично, а ЩГ сопровождается частичным разрывом CO-связи, приводя к смеси **V** и небольшого кол-ва *цис*-циклогександиола (**VI**). ЩГ **IV**, вероятно, происходит через образование промежуточной циклич. окиси и приводит к **V**; образование такой окиси в случае **III** невозможно и при ЩГ получается смесь моносульфата **VI** (?) и **V**. КГ **III** идет ожидаемым образом, приводя к **V** (ср. Garner, Lucas, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5497), а **IV** — аномально, давая смесь **V** и небольшого кол-ва **VI**.

В. Андреев

51173. Синтез 5-дегидрохинной кислоты. Греве, Ешке (Die Synthese der 5-Dehydro-chinasäure. Grewe Rudolf, Jeschke Jürgen-Peter), Chem. Ber., 1956, 89, № 9, 2080—2088 (нем.)

Из хинной к-ты (**I**) обработкой HNO_3 (48 час. при 0°) получена 5-дегидрохинная к-та (**II**) (выход 63%, т. пл. 139—140° (осаждением $CHCl_3$ из р-ра **II** в ацетоне), $[\alpha]^{20}D$ —44,5° (с 0,6, сп.), которая при гидрировании над Pt (из PtO_2) в спирт. р-ре вновь превращается в **I**; триацетат, т. пл. 133° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —25° (*c* 1,5; CH_3OH). Гидрирование **II** над Pt в р-ре 2 н. H_2SO_4 и последующее кипячение с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa приводит к диацетоксилактону (**III**) (т. пл. 130° (из этилацетата-петр. эф.), $[\alpha]^{21}D$ —31,2° (*c* 1,0; CH_3OH). Превращение **III** в 5-дезоксихинную к-ту при омылении (выход 65%, т. пл. 164—165° (из CH_3OH-этилацетата), $[\alpha]^{21}D$ —20,5° (*c* 2,2; вода)) и взаимодействие последней с 1 молем HJO_4 доказывают, что CO-группа в **II** находится в положе-

нии 5. При кипячении **I** с HNO_3 (1,5 часа), кроме **II**, образуется 5-дегидрошикимовая к-та (**IV**); гидрат, т. пл. 155° (из этилацетата), $[\alpha]^{20}D$ —52,2° (*c* 0,9; сп.); метиловый эфир (**V**), т. пл. 130—131° (из этилацетата), $[\alpha]^{21}D$ —43,2° (*c* 0,7; сп.); 2,4-динитрофенилгидразон **V** (**VI**), т. пл. 256—257° (разл.; из C_5H_5N-CH_3OH). Восстановлением $NaBH_4$ с последующей обработкой CH_2N_2 **V** превращают в смесь метилового эфира шикимовой к-ты (выход 0,43 *г* из 1 *г* **V**, т. пл. 117° (из этилацетата)), $[\alpha]^{21}D$ —136,8° (*c* 1,9; CH_3OH) и метилового эфира 5-эпишикимовой к-ты, выход 0,53 *г* из 1 *г* **V**, т. пл. 133°, $[\alpha]^{16}D$ —13,2° (CH_3OH). Приведены кривые ИК- и УФ-спектров **II** и УФ-спектры **IV — VI**.

С. Кустова

51174. О *цис*- и *транс*-изомерах 4-циклогексилбутен-3-она-2. Т е й с, Ш и н ц (Über die *cis, trans*-isomeren 4-Cyclohexyl-buten-(3)-one-(2). T h e u s V., S c h i n z H.) Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 5, 1290—1298 (нем.; рез. англ.)

Синтезированы *цис*- (**I**) и *транс*- (**II**)-4-циклогексилбутен-3-оны-2. Циклогексанкарбоновая к-та (**III**) восстановлена в циклогексилкарбинол (**IV**), окисленный затем в циклогексилальдегид (**V**). Конденсация **V** с ацетоном привела к смеси 4-циклогексилбутанол-4-она-2 (**VI**) и **II**, которая при обработке конц. H_2PO_4 дала чистый **II**. Действием CH_3Li на **III** получен циклогексилметилкетон (**VII**), р-ция которого с P_2Cl_5 привела к смеси продуктов хлорирования. Обработка этой смеси $NaNH_2$ дала этинилциклогексан (**VIII**), из Mg-органич. соединения которого р-цией с $(CH_3CO)_2O$ приготовлен 4-циклогексилбутин-3-он-2 (**IX**), при частичном гидрировании давший **I**. Обработка **I** слабокислым р-ром 2,4-динитрофенилгидразина в CH_3OH приводит к 2,4-динитрофенилгидразону **II**, а при действии семикарбазида он, в отличие от **II**, дает семикарбазидосемикарбазон, а не монопроизводное. В противоположность *цис*- и *транс*-изомерам α-нонона и α-ирона, **I** и **II** обладают одинаковым запахом. Восстановлением **III** $LiAlH_4$ получают **IV**, выход 95%, т. кип. 79—81°/11 *мм*. При пропускании **IV** над Ag-сеткой (380°, 100 *мм*) образуется **V**, выход 62%, т. кип. 65—67°/24 *мм*, 43°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4509, d_4^{20} 0,9227. Встряхивают 24 часа смесь 7,3 *г* **V**, 15 *мл* ацетона и 60 *мл* 3%-ного водн. р-ра NaOH, получают смесь **II** и **VI** (7,2 *г*), к которой прибавляют 0,25 *г* 84%-ной H_3PO_4, небольшое кол-во Cu-порошка и гидрохинона, перегоняют при 170°/160 *мм* и получают **II**, выход 2,93 *г*, т. кип. 103—104°/11 *мм*, 52—53°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4805, d_4^{20} 0,9257; семикарбазон (СК), т. пл. 157° (из эф.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 145—146° (из хлф.-CH_3OH); фенилсемикарбазон (ФСК), т. пл. 175—176° (из CH_3OH), при хранении на воздухе желтеет. К эфирному р-ру 32,4 *г* **III** в атмосфере N_2 за 0,5 часа при перемешивании прибавляют 700 *мл* эфирного р-ра CH_3Li (2,15 моля), перемешивают еще 1 час, разлагают лед. водой и получают **VII**, выход 83%, т. кип. 64°/11 *мм*, $n^{20}D$ 1,4519, d_4^{20} 0,9178; СК, т. пл. 174°; ДНФГ, т. пл. 139—140°. Обрабатывают 31,3 *г* **VII** за 3 часа при 0° 51,4 *г* PCl_5, выдерживают ~ 12 час. и реакционную смесь прибавляют за 3 часа к нагретой до 180° и перемешиваемой суспензии 72 *г* $NaNH_2$ в 200 *мл* парафинового масла, перемешивают еще 4 часа при 200°, разлагают водой, перегоняют с паром и получают **VIII**, выход 38%, т. кип. 75—77°/130 *мм*, 70—72°/100 *мм*, $n^{20}D$ 1,4550, d_4^{20} 0,8396. К р-ру C_2H_5MgBr (из 2,2 *г* Mg, 9,85 *г* C_2H_5Br и 25 *мл* эфира) по каплям прибавляют р-р 11,95 *г* **VIII** в 25 *мл* эфира, образовавшийся р-р Mg-органич. соединения при —70° осторожно прибавляют к р-ру 11,2 *г* $(CH_3CO)_2O$ в 50 *мл* эфира, выдерживают при —70° еще 3 часа, разлагают насыщ. р-ром NH_4Cl и получают **IX**, выход 42,5%, т. кип. 99—101°/11 *мм*, 53°/0,17 *мм*, $n^{20}D$ 1,4843, d_4^{20} 0,9384; СК, т. пл. 108—109° (из CH_3OH); ДНФГ, т. пл. 134—135° (из хлф.-CH_3OH); ФСК, т. пл. 186—187° (из сп.). Р-р 2,36 *г* **IX** в 30 *мл* гексана гидрируют в темноте над 1,52 *г* 5%-ного $Pd/CaCO_3$ до поглощения 1 моля H_2 и получают **I**, выход 2,18 *г*, т. кип 42—44°/0,17 *мм*, 35—36°/0,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,4746, d_4^{20} 0,9145; семикарбазидосемикарбазон, т. пл. 203—206° (из CH_3OH) и 215—216° (в эвакуированной трубке); ФСК, т. пл. 176—176,5° (из CH_3OH). Приведены УФ- и ИК-спектры **I**, **II**, **VIII** и **IX**.

В. Андреев

51175. Стереохимия образования и дегидрогалогенирования *цис*-2-хлорциклогексилфенилкетона. К о з а к, Л е й л е н д (The stereochemistry of the formation and dehydrohalogenation of *cis*-2-chlorocyclohexyl phenyl ketone. K o s a k A l v i n I., L e y l a n d H a r r y M.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 7, 733—735 (англ.)

Описан стереоспецифич. синтез *цис*-2-хлорциклогексилфенилкетона (**I**) и изучено его дегидрогалогенирование. Присоединение HClO к циклогексену привело к *транс*-2-хлорциклогексанолу (**II**), превращенному действием KSN в *транс*-2-цианоциклогексанол (**III**). Обработкой **III** $SOCl_2$ в C_5H_5N приготовлен известный *цис*-1-хлор-2-цианоциклогексан (**IV**) (van Coillie, Bull. Soc. chim. Belg., 1933, **42**, 419), при действии C_6H_6MgBr, образовавший **I**, идентичный получающемуся при стереоспецифич. присоединении HCl к циклогексен-1-илфенилкетону (**V**). Дегидрогалогенирование **I** нагреванием или действием спирт. р-ра KOH приводило к **V**, строение которого установлено ИК- и УФ-спектрами. *Транс*-элиминирование HCl с образованием **V** авторы объясняют преобладанием в равновесной смеси такой конформации **I**, в которой Cl-атом является аксиальным, а более объемистая C_6H_5CO-группа — экваториальная. Приготовить *транс*-1-хлор-2-цианоциклогексан описанным методом (см. ссылку) не удалось. Из **II** по известной методике (Mousseron, Jullien, Winternitz, Bull. Soc. chim. France, 1948, (5), **15**, 878) получают **III**, выход 65%, т. кип. 145—147°/16 *мм* т. пл. 45—46°. Р-р 25,5 *г* **III** в 33,8 *г* C_5H_5N прибавляют к 48,6 *г* $SOCl_2$ с такой скоростью, чтобы смесь кипела, кипятят 2,5 часа, выливают в смесь льда и HCl (к-ты), экстрагируют CH_2Cl_2 и получают **IV**, выход 62%, т. кип 92—93°/2 *мм*, $n^{30}D$ 1,4792. При использовании $SOCl_2$ без C_5H_5N получают **IV** (выход 24%) и 1-цианоциклогексен, выход 18%, т. кип. 90—92°/18 *мм*. К р-ру 5,0 *г* **IV** в 35 *мл* безводн. эфира за 1,5 часа при 0° прибавляют 40 *мл* р-ра C_6H_5MgBr в эфире (35 ммолей), выливают смесь в 250 *мл* 4%-ной H_2SO_4 и получают **I**, выход 14%, т. пл. 101,0—101,5° (из петр. эф.). В р-р 42 *г* **V** в 150 *мл* безводн. эфира пропускают до насыщения сухой HCl (газ) и получают **I**. К р-ру 8,0 *г* **I** в 60 *мл* спирта при встряхивании прибавляют 2,0 *г* KOH, выдерживают 10 мин. и получают **V**, выход 76%, т. кип. 125—128°/0.7 *мм*, т. пл 31—32°, $n^{25}D$ 1,5652; семикарбазон (**VI**), т. пл. 205—207° и т. пл. 185—187° (диморфизм). **I** нагревают в вакууме при 120—125° до прекращения выделения HCl (15 мин.) и получают **V**, выход 83%, т. кип 133—134°/1,5 *мм*. Приведены УФ-спектры **V** и **VI** и ИК-спектр **V**.

В. Андреев

51176. Попытка проведения перегруппировки Мейера — Шустера для 2-этинил-2-оксициклогексанона. М а к - Э н т и, П и н д е р, С м и т, Т о р н т о н (Attempts at the Meyer — Schuster rearrangement on 2-ethynyl-2-hydroxycyclohexanone. M c E n t e e M. E., M i s s, P i n d e r A. R., S m i t h H e r c h e l, T h o r n t o n R. E.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4699—4700 (англ.)

Показано, что при действии HCOOH или P_2O_5 в C_6H_6 в условиях перегруппировки Мейера — Шусте-

ра 2-этинил-2-оксициклогексанон (I) не изменяется. При нагревании (5—5,5 часа) I превращается в 1-ацетилциклогексен (II) с выходом ~10%, т. кип. 65—70°/10 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 200—201°. Обработка I P_2O_5 также приводит к II, выход 25%. Предложен простой метод синтеза циклогександиона-1,2 (III) омылением 2-хлорциклогексанона (IV) с последующим окислением образующегося 2-оксициклогексанона. Взаимодействие III с ацетиленидом Na или с $JMgC\equiv CMgJ$ приводит к I. 90 *г* IV кипятят с 800 *мл* воды до полного растворения, добавляют за 1,5 часа р-р 333 *г* $FeCl_3$ в 167 *мл* воды, прибавляют при 40° 240 *г* $(NH_4)_2SO_4$ и экстрагируют эфиром, выход III 43%, т. кип. 96—100°/24 *мм*. Р-р 16 *г* III в 25 *мл* эфира добавляют к р-ру ацетиленида Na (из 7 *г* Na) в 300 *мл* жидкого NH_3, пропускают C_2H_2, перемешивают 2—3 часа, добавляют 16 *г* NH_4Cl, испаряют NH_3, приливают 200 *мл* воды и экстрагируют эфиром, выход I 9,6 г, т. кип. 104—106°/25 *мм*, т. пл. 51,5—52,5° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 161° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 146° (из CH_3OH). Р-р 10 *г* III в 100 *мл* C_6H_6 добавляют в атмосфере N_2 к р-ру $JMgCl\equiv CMgJ$ (из 330 *г* C_2H_5MgJ в 450 *мл* C_6H_6), оставляют на 12 час., кипятят 2 часа и выливают в холодный насыщ. р-р NH_4Cl, выход I, 2 *г*, т. кип. 85°/12 *мм*, т. пл. 53—54° (из петр. эф.). Аналогично из циклопентандиона-1,2 получают 2-этинил-2-оксициклопентанон (V), т. кип. 86°/12 *мм*. Приведены ИК-спектры I и V.

Э. Будовский

51177. К изучению карбодиимида. Шульц, Фидлер (Notiz zur Kenntnis der Carbodiimide. Schulz Gerhard, Fiedler Kurt), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2681—2684 (нем.)

Предпринята попытка использования N,N′-дициклогексилкарбодиимида (I) для получения сложных эфиров стероидных спиртов. Показано, что тестостерон не реагирует с I и C_6H_5COOH в р-ре $HCON(CH_3)_2$ или C_5H_5N в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$; I при этом примерно на 50% превращается в $(C_6H_{11}NH)_2CO$ II, а к-та переходит в ангидрид, который, взаимодействуя с I, дает N,N′-дициклогексил-N-бензоилмочевину (III), т. пл. 164—165° (из гексана), причем промежуточным продуктом является, повидимому, $C_6H_{11}N{=}C(OCOC_6H_5)$-$N(COC_6H_5)C_6H_{11}$. При замене C_6H_5COOH на *n*-хлорфеноксиуксусную к-ту или $C_6H_{13}COOH$ также выделяют 49 и соответственно 52% II. Кипячение (2 часа) эквимолярных кол-в I с $(C_6H_5CO)_2O$, $(C_6H_{13}CO)_2O$ и $(C_8H_{17}CO)_2O$ в р-ре $HCON(CH_3)_2$ в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ приводит соответственно к III (выход 97,5%), N,N′-дициклогексил-N-энантоилмочевине (выход 53%, т. пл. 99—101° [из водн. $HCON(CH_3)_2$] и N,N′-дициклогексил-N-пеларгоноилмочевине, выход 36,5%, т. пл. 73—74° [из водн. $HCON(CH_3)_2$].

Н. Швецов

51178. Изучение реакции элиминирования в 2-бромтропиноне и 6-окситропиноне: селективный путь к тропоноидной циклической системе. Тамелен, Барт, Лорницо (Elimination studies involving 2-bromotropinone and 6-hydroxytropinone: a selective route to the troponoid ring system. Tamelen Eugene E. van, Barth Patricia, Lornitzo Frank), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 20, 5442—5444 (англ.)

Описано получение тропона (I) расщеплением йодметилата 6-окситропинона (II) или бромметилата 2-бромтропинона (II) в мягких условиях. К р-ру 0,5 *г* 6-окситропинона (РЖХим, 1955, 11770) в 5,0 *мл* абс. спирта прибавляют 1 *г* CH_3J, выдерживают ~12 час. при ~0° и получают II, выход 84%. Р-р 0,25 ммоля II и 0,25 ммоля $NaHCO_3$ в 50 *мл* воды нагревают 1,5 часа при 100°, прибавляют водн. р-р 0,5 *г* пикриновой к-ты, экстрагируют $CHCl_3$, упаривают досуха, остаток растворяют в 25 *мл* 50%-ного спирта, обрабатывают ионообменной смолой (IR-45) и получают I, выход 82%; пикрат, т. пл. 98—101°. В р-р 5 *г* 2-(β)-бромтропинона в 75 *мл* CH_3OH пропускают 10 *г* CH_3Br, выдерживают 48 час., прибавляют эфир и получают III, выход 10—14%, т. пл. 264—266° (разл.). Расщепление III с помощью $NaHCO_3$ приводит к I с выходом 7%. К р-ру 34,3 *мг* III в 10 *мл* воды прибавляют 0,66 *мл* 0,033 н. р-ра NaOH, нагревают 5 мин. при 100° и получают I, выход 22—25%. К р-ру 31 *мг* III в 0,5 *мл* воды прибавляют 120 *мг* $NaHCO_3$ и 2,5 *мл* 50%-ного водн. р-ра $(CH_3)_3N$, нагревают 4 часа при 83° и получают I, выход 60%.

В. Андреев

51179. Изучение в ряду бицикло-[2.2.1]-гептана. III. Некоторые алифатические бицикло-[2,2,1]-гептаноны-7. Уайлдер, Уинстон (Studies in the bycyclo-(2,2,1) heptane series. III. Some aliphatic bicyclo-(2,2,1)-7-heptanonens. Wilder Pelham Jr, Winston Anthony), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 4, 868—871 (англ.)

Из аддуктов 6,6-диметилфульвена (I) с малеиновым ангидридом (II) синтезированы *эндо-цис*-бицикло-(2,2,1) heptane series. III. Some aliphatic bycyclo-(IV)- и *эндо-цис*-2,3-диметилбицикло-[2,2,1]-гептаноны-7 (V). III получают следующим образом. Смесь *экзо*- и *эндо*-аддуктов I и II (Alder K., Rühmann R., Liebigs Ann. Chem., 1950, 566, 1) гидрируют над Pt (из PtO_2) в смесь ангидридов *экзо*- (VIа)- и *эндо-цис*-7-изопропилиденбицикло-[2,2,1]-гептандикарбоновой-2,3 к-ты (VIб), обработкой лигроином выделяют VIб, т. пл. 168—170° (из лигр.), омыляют его в соответствующую *эндо*-кислоту (VII), выход 91%, т. пл. 163—164° (разл.; из водн. сп.) озонолиз которой приводит к III, выход 99% (неочищ.), т. пл. 164—166° (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 187—188°. Восстановление III по Кижнеру — Вольфу приводит к *транс*-бицикло-[2,2,1]-гептандикарбоновой-2,3 к-те, т. пл. 192—195° (из воды). IV и V синтезируют следующим

HO—C—C(CH₃)₂OCOCH₃ COOH COOH X

C—C(CH₃)₂ O COOH COOH XI

путем. VIа и VIб восстанавливают $LiAlH_4$ соответственно в *экзо*-(VIIIа) (выход 70%, т. пл. 135—136° (из водн. сп.)) и *эндо-цис*-7-изопропилиден-2,3-ди-(оксиметил)-бицикло-[2,2,1]-гептаны (VIIIб), выход 75%, т. пл. 125,5—126° (из водн. сп.). Ди-*n*-толуолсульфонаты VIIIа (выход 63%, т. пл. 128,5—129° (из сп.)) и VIIIб (выход 26%, т. пл. 137,5—138° (из сп.)) восстанавливают $LiAlH_4$, соответственно в *экзо*-(IXа) (выход 88%, т. кип. 197°/754 *мм*, 72—73°/8 *мм*, т. пл. 29—30°, $n^{30}D$ 1,4759) и *эндо-цис*-2,3-диметил-7-изопропилиденбицикло-[2,2,1]-гептаны (IXб) (выход 79%, т. кип. 202°/749 *мм*, 82°/10 *мм*, т. пл. 38—39°, $n^{30}D$ 1,4851). Озонолиз IXа и IXб приводит к IV (выход 30%, т. кип. 207°/750 *мм*, 78—82°/8 *мм*, $n^{30}D$ 1,4668; ДНФГ, т. пл. 172,5—173° (из сп.), и V, выход 30%, т. кип. 202°/752 *мм*, 74—76°/8 *мм*, $n^{30}D$ 1,4712; ДНФГ, т. пл. 146,5—149° (из сп.). Окисление VIб CH_3CO_3H при 60° приводит к оксиацетату (X) (выход 44%, т. пл. 165—168° (разл.; из воды)), который при обработке NaOH переходит в соответствующую окись (XI), выход 85%, т. пл. 171—172° (разл.; из ацетона-лигр.). Устойчивость X и XI к дальнейшему окислению не позволила использовать их для синтеза III. Приведены ИК-спектры IV и V. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 43741.

С. Поддубная

51180. Синтез диацетата 1,5-ди-(аминометил)-декалиндиола-1,5. Андерсон, Барлоу (Synthesis of 1,5-Di-(aminomethyl)-decalin-1,5-diol diacetate. Anderson Arthur G., Jr, Barlow David O.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 22, 6048—6049 (англ.)

Диацетат 1,5-ди-(аминометил)-декалиндиола-1,5 (I) синтезирован из *транс*-декалиндиона-1,5 (II) превращением его (прямо и через бисульфитное соединение) в соответствующий дициангидрин (III), который при гидрировании в р-ре CH_3COOH дает I. Попытки получить I восстановлением III $LiAlH_4$, а также восстановлением соответствующего ди-(нитрометил)-диола не удались. Расширение цикла I по Демьянову приводит к смеси декагидрогепталендионов (выход 39%, т. кип. 108—109°/0,2 *мм*), из которой удалось получить ди-2,4-динитрофенилгидразон с т. пл. 125—126° (из CH_3OH), и дисемикарбазон с т. пл. > 250°. Попытки превратить эту смесь в производное гепталена или соединения типа тропона или трополона не удались. Суспензию 10 *г* II в 150 *мл* эфира встряхивают 3,5 часа с 80 *мл* насыщ. р-ра $NaHSO_3$ и образовавшиеся бисульфитные соединения встряхивают 2 часа с р-ром 24 *г* KCN в 100 *мл* воды, выход III 84%, т. пл. 221—222° (разл.; из CH_3NO_2). К суспензии 3 *г* I в 150 *мл* эфира прибавляют р-р 8,1 *г* KCN в 10 *мл* воды, затем при 5° по каплям 11 *мл* конц. HCl и оставляют на 12 час. при ~ 20°, выход 62%. Р-р 1 *г* III в 45 *мл* CH_3COOH гидрируют над Pt (из PtO_2), выход I 92%, т. пл. 231—235° (разл., из лед. CH_3COOH-эф.); дибензолсульфонат, т. пл. 92,5—94° (из сп.).

Л. Пронина

51181. Химия прохамазулена и хамазулена. Михалюк, Освецимская (Chemia prochamazulenu i chamazulenu. Michaluk Adam, Oświecimska Maria), Farmac. polska, 1956, **12**, № 9, 229—233 (польск.)

Обзор. Библ. 18 назв. С. Войткевич

51182. Азулены. VII. Новая перегруппировка в синтезе азуленов. Херц (Azulenes. VII. A novel rearrangement in the synthesis of azulenes. Herz Werner), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 7, 1485—1494 (англ.)

С целью получения исходных в-в для синтеза алкилазуленов проведена конденсация этилового эфира циклопентанонкарбоновой-2 к-ты (I) с некоторыми γ-бром-α,β-ненасыщ. эфирами (БНЭ), получаемыми взаимодействием соответствующих ненасыщ. эфиров с N-бромсукцинимидом (II). Синтез алкилазуленов из полученных продуктов конденсации (IIIа — IIIг) проводился по схеме (1). Конденсация I с БНЭ не сопровождается какой-либо перегруппировкой, что доказано: а) образованием при озонолизе IIIв соответствующего дикетоэфира $C_{11}H_{16}O_4$ (IV) (т. кип. 102—108°/1,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4570; дисемикарбазон, т. пл. 232—233° (разл.; из $HCON(CH_3)_2$), идентичного с дикетоэфиром, полученным при конденсации I с $ClCH_2COCH_3$; б) отсутствием у IIIа — IIIг и продуктов их гидрирования (Vа — Vг) цветной р-ции с $FeCl_3$, и в) невозможностью изомеризации IIIа и IIIв в енолизирующиеся β-кетоэфиры. Строение IIIа — IIIг подтверждено также с помощью УФ- и ИК-спектров. Однако дальнейший синтез по приведенной выше схеме приводит не к ожидаемым 4- или 5-алкилазуленам, а к 1- или 2-алкилазуленам, что объясняется перегруппировкой, происходящей на одной из стадий синтеза. Ранее предполагалось (РЖХим, 1955, 21135), что такая перегруппировка протекает под действием кислотных агентов при дегидратации спирта, образующегося при восстановлении бициклич. кетона строения (*А*). Для проверки этого предположения углеводород (VIа), полученный при восстановлении бициклич. кетона (VIIа) по Кижнеру, был подвергнут дегидрогенизации (с помощью Pd/C или Se), в результате которой образовался 1-метилазулен (VIIIа). Так как при подобной дегидрогенизации ни разу не наблюдалось перемещения алкильных групп из 7-членного кольца в 5-членное, то полученный результат показывает, что **VIа** и **VIIа** являются соответственно 8-метилбицикло-(5,3,0)-деканом и 8-метилбицикло-(5,3,0)-деканоном-3 и что перегруппировка протекает не при переходе от VIа к VIIа, а на более ранней стадии синтеза. Некоторые различия в свойствах и ИК-спектрах VIа, полученных из VIIа восстановлением по Кижнеру и восстановлением $LiAlH_4$ с последующей дегидратацией 8-метилбицикло-(5,3,0)-деканола-3 (IXа) и каталитич. гидрированием 8-метилбицикло-(5,3,0)-децена (Xа), объясняются, по-видимому, различным соотношением *цис-* и *транс*-изомеров или присутствием метилдекалинов, образующихся при кислотной дегидратации. Перемещение алкильных групп происходит при обработке этилового эфира Vб и Vв HCl (к-той), что приводит к 4-(5-метил-2-оксоциклопентил)-масляной к-те (XIа) и соответственно 4-(4-метил-2-оксоциклопентил)-масляной к-те (XIб), причем механизм перегруппировки проходит, по мнению авторов, по схеме (*2*). Этот вывод подтвержден следующими данными: а) восстановление **XIа** и **XIб** по Кижнеру приводит к 4-(2-метилциклопентил)-масляной к-те (XIIа), т. кип. 120°/1,2 *мм* (по-видимому, смесь *цис-транс*-изомеров) и соответственно к 4-(3-метилциклопентил)-масляной к-те (XIIб) (т. кип. 120—122°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4550; амид, т. пл. 100—101° (из лигр.); *n*-бромфенациловый эфир (БФЭ), т. пл. 67,5—68° (из водн. сп.); 2-бром-4-(3-метилциклопентил)-масляная к-та, т. кип. 122—125°/3,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4731, образование которых нельзя предположить, исходя из (*Б*); б) XIIа и XIIб после двух расщеплений по Барбье — Виланду дают соответственно не 2-циклопентилпропионовую к-ту и циклопентилацетон (XIII), что наблюдалось бы в отсутствие перегруппировки, а 2-метилциклопентилуксусную к-ту (XIV) и соответственно 3-метилциклопентилуксусную к-ту (XV). Заведомый образец XV получают конденсацией 3-метилциклопентанона с $CNCH_2COOC_2H_5$; образующийся этиловый эфир 3-метилциклопентилиденциануксусной к-ты (XVI) (выход 72%, т. пл. 67—68°) восстановлением амальгамой Al переводят в соответствующий насыщ. эфир (XVII) (выход 69%, т. кип. 103—107°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4513); последний после гидролиза и декарбоксилирования дает XV (по-видимому, смесь *цис-транс*-изомеров), т. кип. 93—95°/1,4 *мм*, $n^{22}D$ 1,4499. XVII может быть получен также гидрированием XVI над 5%-ным Pd/C в р-ре C_2H_5OH. Полученная для сравнения 3-метил-4-циклопентилмасляная к-та (XVIII) синтезирована следующим образом. Циклопентилацетоуксусный эфир кипячением с р-ром KOH переводит в XIII (выход 71%,

IIIа, Vа R=R′=H; б R=CH_3, R′=H; в R=H, R′=CH_3; г R=$CH(CH_3)_2$, R′=H; VIа, VIIа, VIIIа, XIа R=CH_3, R′=H; б R=H, R′=CH_3; VI R″=H_2; VII R″=O

т. кип. 84—86°/31 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 84°), который при кипячении с $CNCH_2COOC_2H_5$ в р-ре C_6H_6 и CH_3COOH в присутствии CH_3COONH_4 дает этиловый эфир 2-циано-3-метил-4-циклопентилкротоновой к-ты, выход 87%, т. кип. 135—138°/2,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4890; гидрирование последнего (74,5 *г*) над 5%-ным Pd/C в абс. C_2H_5OH при 3—4 *ат* приводит к этиловому эфиру 2-циано-3-метил-4-циклопентилмасляной к-ты (**XIX** — к-та) (выход 66 *г*, т. кип. 120—126°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4559), кипячение которого с р-ром KOH (16 час.) приводит к **XIX** (т. пл. 99°), превращающуюся в **XVIII** при кипячении с HCl, выход 67%, т. пл. 119—121°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4579; амид, т. пл. 99,5—101° (из лигр.); БФЭ, т. пл. 56—57° (из водн. сп.). Р-р 62 *г* этилового эфира пентен-2-овой к-ты в 500 *мл* сухого CCl_4 кипятят 12 час. с 85 *г* **II** и 1 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$, выход этилового эфира 4-бромпентен-2-овой к-ты (**XX**) 84%, т. кип. 60—62/ /1 *мм*, $n^{26}D$ 1,4838. Аналогично из соответствующих ненасыщ. эфиров получают этиловый эфир 4-бром-5-метилгексен-2-овой к-ты (**XXI**), выход 61%, т. кип. 78—79°/1 *мм*, $n^{26}D$ 1,4815 и этиловый эфир 4-бром-3-метилбутен-2-овой к-ты (**XXII**), выход 62%, т. кип. 78—82°/4 *мм*. К 4,8 *г* Na в 250 *мл* горячего толуола прибавляют 31 *г* **I**, кипятят 3 часа, прибавляют 39 *г* этилового эфира γ-бромкротоновой к-ты, кипятят 6 час. и разбавляют водой, выход **IIIа** 60%, т. кип. 156—161°/ /2 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 92,5—93,5° (из бзл.-лигр.). При обработке C_2H_5ONa **IIIа** изомеризуется в этиловый эфир 4-(3-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-кротоновой к-ты (**XXIII**), т. кип. 165—170°/5 *мм*. При аналогичной конденсации **I** с **XX**, **XXI** и **XXII** получают соответственно **IIIб** (выход 60%, т. кип. 140—142°/0,5 *мм*, $n^{26}D$ 1,4766), **IIIв** (выход 64%, т. кип. 162—168°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4808; СК, т. пл. 124—125,5° (разл.)) и **IIIг**, выход 26%, т. кип. 138°/0,8 *мм*, $n^{25}D$ 1,4675. При обработке C_2H_5ONa **IIIв** изомеризуется в эфир (**XXIV**) с т. кип. 160—167°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4796. Гидрирование спирт. р-ра 30 *г* **IIIа** над 5%-ным Pd/C приводит к **Vа**, выход 24,5 *г*, т. кип. 160—170°/3,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4572, который при обработке C_2H_5ONa изомеризуется в этиловый эфир 4-(3-карбэтокси-2-оксоциклопентил)-масляной к-ты (**XXV**), т. кип. 175—179°/3,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4572. Гидрирование спирт. р-ра **IIIб** над 5%-ным Pd/C при 2—3 *ат* приводит к **Vб**, выход 83%, т. кип. 143—147°/ /1,2 *мм*, $n^{24}D$ 1,4635. При гидрировании спирт. р-ра 26,5 *г* **IIIв** над *Pt* (из PtO_2) получают 23,5 *г* **Vв**, т. кип. 145—147°/1,2 *мм*, $n^{24}D$ 1,4581, а гидрирование 15 *г* **IIIг** приводит к 10,5 *г* **Vг**, т. кип. 150—160°/1,5 *мм*. При гидролизе 130 *г* **Vб** кипячением (7 час.) с 500 *мл* конц. HCl образуется **XIа**, выход 76 *г*, т. кип. 165°/1,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4760; СК, т. пл. 200° (разл.; из CH_3OH). При стоянии 73 *г* **XIа** с 300 *мл* абс. спирта, насыщ. HCl, образуется этиловый эфир **XIа**, выход 61 *г*, т. кип. 112—114°/1,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4560. Гидролиз **Vв** приводит к **XIб**, выход 86%, т. кип. 160—161°/1,2 *мм*, $n^{24}D$ 1,4708; СК, т. пл. 162—164° (разл.; из CH_3OH); этиловый эфир **XIб**, выход 83%, т. кип. 119—121°/2 *мм*, $n^{24}D$ 1,4538. Смесь 97 *г* этилового эфира **XIа**, 52 *г* $CNCH_2COOC_2H_5$, 7,1 *г* CH_3COONH_4, 22 *г* CH_3COOH и 300 *мл* C_6H_6 кипятят 17 час. с отгонкой образующейся воды, выход продукта конденсации (**XXVIа**) 64%, т. кип. 172—174°/1 *мм*, $n^{24}D$ 1,4831. Аналогично из этилового эфира **XIб** получают соответствующий продукт конденсации (**XXVIб**), выход 60—67%, т. кип. 180—185°/1,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,4775. Гидрирование **XXVIа** и **XXVIб** над Pt (из PtO_2) в р-ре C_2H_5OH приводит соответственно к этиловому эфиру 4-(5-метил-2-α-цианкарбэтоксиметилциклопентил)-масляной к-ты (**XXVIIа**), т. кип. 175—177°/1,7 *мм*, $n^{24}D$ 1,4640, и этиловому эфиру 4-(4-метил-2-α-цианкарбэтоксиметилциклопентил)-масляной к-ты (**XXVIIб**), выход 80%, т. кип. 165—170°/1,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,4607. При обработке **XXVIIа** и **XXVIIб** конц. HCl образуются соответственно 4(5-метил-2-карбоксиметилциклопентил)-масляная к-та (**XXVIIIа**) (смесь изомеров), т-ра плавления одного из изомеров 102—104° (из воды), и 4-(4-метил-2-карбоксиметилциклопентил)-масляная к-та (**XXVIIIб**), выход 98%, т. пл. 133—133,5° (из воды). Смесь 14,5 *г* **XXVIIIа**, 14 *г* Fe и 0,7 *г* $Ba(OH)_2$ нагревают до 350°, выход **VIIа** 71%, т. кип. 92—96°/2,5 *мм*; СК, т. пл. 143—143,5° (из водн. CH_3OH). 5,5 *г* **VIIа** восстанавливают по Кижнеру нагреванием с 4 *г* KOH, 30 *мл* триэтиленгликоля и 5 *мл* гидразингидрата (1 час при 110° и 3 часа при 190°), выход **VIа** 3,2 *г*, т. кип. 47—50°/2 *мм*, $n^{24}D$ 1,4703. Восстановлением **VIIа** (5,5 *г*) с помощью $LiAlH_4$ получают 4,7 *г* **IXа**, т. кип. 104—105°/4 *мм*, $n^{24}D$ 1,4911. 4,5 *г* **IXа** нагревают с 6 *г* $KHSO_4$ (0,5 часа при 190°), выход **Xа** 1,3 *г*, т. кип. 45—47°/1 *мм*, $n^{24}D$ 1,4829. При гидрировании **Xа** над 5%-ным Pd/C образуется **VIа**, т. кип. 47—50°/2 *мм*, $n^{23}D$ 1,4750. 2,2 *г* **Xа** и 1,8 *г* S нагревают 25 мин. при 230—240°, экстрагируют петр. эфиром и хроматографируют на Al_2O_3, получают **VIIIа**; тринитробензоат (ТНБ), т. пл. 160—160,5° (из сп.). Дегидрогенизация **VIа** также приводит к **VIIIа**. Взаимодействие 4 *г* **VIIа** с CH_3MgJ и дегидратация образующегося карбинола над $KHSO_4$ приводят к 3,8-диметилбицикло-(5,3,0)-децену (**XXIX**) (выход 2,3 *г*, т. кип. 56°/1,6 *мм*, $n^{24}D$ 1,4821), при дегидрогенизации которого над S (20 мин. при 225—230°) образуется 1,5-диметилазулен (**XXX**); ТНБ, т. пл. 151—152,5° (из сп.). Аналогично из $(CH_3)_2CHMgBr$ и **VIIа** получают 1-метил-5-изопропилазулен (**XXXI**); ТНБ, т. пл. 137,5—138° (из сп.). При циклизации **XXVIIIб**, аналогичной циклизации **XXVIIIа**, образуется 9-метилбицикло-(5,3,0)-деканон-3 (**VIIб**), выход 65%, т. кип. 79—80°/1 *мм*, $n^{23}D$ 1,4820; СК, т. пл. 182—183° (разл.; из водн. CH_3OH). Восстановление 5,5 *г* **VIIб** по Кижнеру приводит к 9-метилбицикло-(5,3,0)-декану (**VIб**), выход 3,1 *г*, т. кип. 53—54°/2,8 *мм*, $n^{26}D$ 1,4680, а восстановление **VIIб** $LiAlH_4$ — к 9-метилбицикло-(5,3,0)-деканолу-3 (**IXб**) (т. кип. 85—88°/1,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4887), который при нагревании с $KHSO_4$ (35 мин. при 180—190°) дает 9-метилбицикло-(5,3,0)-децен (**Xб**), т. кип. 45°/0,8 *мм*, $n^{24}D$ 1,4867; дегидрогенизация **IXб** над S (30 мин. при 235°) приводит к 2-метилазулену (**VIIIб**); ТНБ, т. пл. 135—136° (из сп.). При дегидрогенизации **VIб** над S или Pb **VIIIб** не образуется. Взаимодействие 8 *г* **VIIб** с CH_3MgJ (из 3 *г* Mg и 21 *г* CH_3J) и последующая дегидратация карбинола над $KHSO_4$ (20 мин. при 180°) приводят к 3,9-диметилбицикло-(5,3,0)-децену, выход 5,1 *г*, т. кип. 55—58°/1,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4817 при дегидрогенизации которого над S (30 мин. при 230°) образуется 2,5-диметилазулен (**XXXII**); ТНБ, т. пл. 149—150,5° (из бзл.). Аналогично из **VIIб** и $(CH_3)_2CHMgBr$ получают 2-метил-5-изопропилазулен (**XXXIII**); т. пл. 113—114,5° (из сп.). **XIIа** с выходом 96% превращают в соответствующий этиловый эфир (т. кип. 79—80°/1,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4448), который после взаимодействия с C_6H_5MgBr и дегидратации образующегося карбинола (нагревание со смесью $(CH_3CO)_2$ и CH_3COOH) дает соответствующий олефин, т. кип. 191—198°/3 *мм*, $n^{22}D$ 1,5650; последний при окислении CrO_3 в р-ре изооктана и CH_3COOH дает с выходом 61% 3-(2-циклопентил)-пропионовую к-ту (**XXXIV**) (смесь *цис-транс*-изомеров), т. кип. 102—105°/1,5 *мм*, $n^{21}D$ 1,4602; БФЭ, т. пл. 57,5—58,5°; амид, т. пл. 101—102,5°. Этерификация *транс*-**XXXIV** CH_2N_2 приводит к метиловому эфиру, т. кип. 65—70°/2 *мм*, $n^{25}D$ 1,3348, превращающемуся после взаимодействия с C_6H_5MgBr и дегидратации в соответствующий олефин (т. кип. 175—180°/3,5 *мм*), окисление которого CrO_3 приводит к смеси *цис-транс*-**XIV**, т. кип. 105—108°/4 *мм*, $n^{23}D$ 1,4528; амид, т. пл. 132—133,5°; БФЭ, т. пл. 62,5—64°. Этиловый эфир **XIIб** (т. кип. 78—80°/1,5 *мм*, $n^{22}D$ 1,4418) взаимодействием с C_6H_5MgBr и последующей дегидратацией превращают

с выходом 84% в 1,1-дифенил-4-(3-метилциклопентил)-бутен-1, т. кип. 170—174°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,5643, который после окисления CrO_3 дает 3-(3-метилциклопентил)-пропионовую к-ту, т. кип. 105—110°/5 *мм*. Этиловый эфир этой к-ты (выход 88%, т. кип. 62—66°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,4364) взаимодействием с C_6H_5MgBr переводят в соответствующий карбинол (выход 88%, т. кип. 170—175°/1 *мм*), который после дегидратации дает 1,1-дифенил-3-(3-метилциклопентил)-пропен-1, выход 82%, т. кип. 155—160°/1 *мм*, $n^{22}D$ 1,5702; окисление последнего CrO_3 приводит к **XV**, выход 50%, т. кип. 93—95°/2 *мм*, $n^{22}D$ 1,4503; амид, т. пл. 140,5—141° (из бзл.-лигр.); БФЭ, т. пл. 67,5° (из водн. сп.). Приведены ИК-спектры **IIIа—IIIв, IV, Vа—Vг, VIIа, VIIб, Xб, XVI, XXIII—XXV, XXIX** и УФ-спектры СК **IIIа**, СК **IIIв, VIIIа, VIIIб, XXX—XXXIII**. Сообщение VI см. РЖХим, 1955, 55027. Л. Хейфиц

51183. **Соединение с карбонильным мостиком, в котором цикл, содержащий мостик, является насыщенным. Аллен, Ван-Аллан** (A carbonyl bridge compound in which the bridged ring is saturated. Allen C. F. H., Van Allan J. A.), J. Organ. Chem., 1955, **20**, № 3, 323—327 (англ.)

Гидрированием трициклич. кетона (**I**) (моносемикарбазон (**II**), т. пл. 209—210°; дисемикарбазон (**III**), т. пл. 246—247°), образующегося при димеризации 3-метил-2-аллилциклопентен-2-ол-4-она (аллетролона) (**IV**), над Pt (из PtO_2) в этилацетате в присутствии лед. CH_3COOH получен 3,5-диметил-1,8-дикето-2,4-ди-*н*-пропил-3а,4,5,6,7,7а-гексагидро-4,7-метаноинден (**V**) (выход 2,6 *г* из 4,9 *г* **I**, т. кип. 206—210°/3 *мм*, $n^{25}D$ 1,5179), являющийся первым известным эндокарбонильным соединением, в котором мостиковый цикл является насыщ. и не содержит арильных заместителей. При нагревании до 240° (2 часа) **V** не отщепляет CO-мостик, дает моносемикарбазон (**VI**), т. пл. 246° (разл.; из сп.),

и моно-2,4-динитрофенилгидразон (**VII**), т. пл. 229° (из сп.), по эндокарбонильной группе и взаимодействует с 2 молями CH_3MgJ, нормально реагируя (подобно аналогичным в-вам) с эндокарбонильной группой, а по циклич. CO-группе образуя Mg-енолят (с выделением CH_4). **V** получен также гидрированием **IV** над Pt (из PtO_2) в этилацетате в присутствии лед. CH_3COOH (25—30°, ~2 *ат*), приводящим к 3-метил-2-*н*-пропилциклопентен-2-ол-4-ону (т. кип. 123—125°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4960; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 203—204° (из *н*-C_4H_9OH), кислый фталат которого т. пл. 124—126° (из бзл.-лигр.) после обработки р-ром NaOH и гидрирования над Pt (из PtO_2) дает **V**. Приведены ИК-спектры **I, II, IV—VII** и кривые УФ-спектров **I—VI** и семикарбазона **IV**. В. Андреев

51184. **Хлорарилирование сопряженных диенов и новый способ синтеза α-арилбутадиенов. Домбровский А. В.**, Докл. АН СССР, 1956, **111**, № 4, 827—830

Изучена р-ция дивинила (**I**), пиперилена (**II**), изопрена (**III**), 2,3-диметилбутадиена-1,3 (**IV**), 3-метилпентадиена-2,4 (**V**), хлоропрена (**VI**), 1-фенилбутадиена-1,3 (**VII**), 1-(*п*-толил)-бутадиена-1,3 (**VIII**) и 2-фенилбутадиена-1,3 (**IX**) с ArN_2Cl (**X**) в присутствии $CuCl_2$. В случае **I**, его гомологов и **VI** происходит главным образом присоединение арила и Cl [хлорарилирование (ХА)] с образованием $ArCH_2CH{=}CHCH_2Cl$ (**XI**), небольших кол-в $ArCH{=}CHCH{=}CH_2$ (**XII**), C_6H_5Cl и смолистых в-в. При р-ции **II** и *п*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$ образуется только 1-(*п*-нитрофенил)-пентадиен-1,3. В случае арилбутадиенов имеет место замещение атомов H в конце сопряженной системы на Ar. Лучшие результаты при ХА $C_6H_5N_2Cl$ или диазотированными аминами с положительными заместителями в ядре получаются в водно-ацетоновом р-ре в присутствии $Ca(OH)_2$ или MgO, при pH 4—5; в условиях р-ции Меервейна (J. prakt. Chem., 1939, **152**, 237) р-ция либо вовсе не идет, либо дает малые выходы. ХА **I** посредством **X** с отрицательными заместителями в ядре происходит с лучшими выходами в р-ре HCl, без щел. добавок. Строение **XI** доказано озонолизом или окислением $KMnO_4$ до $ClCH_2COOH$ и соответствующих арилалкилкарбоновых к-т. Разработан удобный способ получения **XII** почти без осмоления и полимеризации действием на **XI** KOH в диоксане. **XI** с заместителями первого рода в ядре при действии спирт. KOH образуют смесь **XII** и алкоксибутенов с преобладанием последних. К 1,1 моля **I**, 400 *мл* ацетона, 0,25 моля $CuCl_2$, 80 *мл* воды и 0,1 моля $Ca(OH)_2$ при 7—10° постепенно прибавляют р-р, полученный диазотированием 1 моля $C_6H_5NH_2$ в 2,2 моля конц. HCl 1 молем $NaNO_2$ в 140 *мл* воды; выделение N_2 заканчивается через 4 часа; органич. часть извлекают эфиром, разгонкой выделяют **XI**, Ar = C_6H_5, выход 70%, т. кип. 92—93°/3 *мм*, $n^{20}D$ 1,5402, d_4^{20} 1,0541. Таким образом получены **XI** общей ф-лы $ArCH_2CH{=}CHCH_2Cl$ (приводятся Ar, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): *п*-$CH_3C_6H_4$, 52, 112—114/6, 1,5349, 1,0227; *м*-$CH_3C_6H_4$, 50, 107—109/3, 1,5354, 1,0320; *о*-$CH_3C_6H_4$, 52,5, 94—95/2, 1,5400, 1,0434; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 40,6, 124—126/2, 1,5450, 1,0932; *п*-ClC_6H_4, 67, 125—126/2, 1,5518, 1,1670; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 64, 145—148/4, 1,5677, 1,2972; *п*-BrC_6H_4, 60, 117—118/2, 1,5728, 1,4218; 2,4-$Br_2C_6H_3$, 62, 155—156/2, 1,6071, 1,7095; *п*-JC_6H_4, 30, 137—140/2, 1,6082, 1,5790; *п*-$NO_2C_6H_4$, 75, 145—146/2, 1,5740, 1,2243; *м*-$NO_2C_6H_4$, 57, 174—176/7, 1,5680, 1,2188; *о*-$NO_2C_6H_4$, 66, 155—156/3, 1,5692, 1,2226. Аналогично получены арилхлоралкены (**XIII**) (даны **XIII**, исходное в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}): $CH_3CHClCH{=}CHCH_2$-C_6H_5, **II**, 56, 79—80/2, 1,5447, 1,0115; $ClCH_2C(CH_3){=}CH$-$CH_2C_6H_5$, **III**, 68, 82/1, 1,5430, 1,0320; $ClCH_2C(CH_3){=}C$-$(CH_3)CH_2C_6H_5$, **IV**, 45, 84/2, 1,5410, 1,0175; $C_{12}H_{15}Cl$, **V**, 48, 114/4, 1,5560, 1,1847; $ClCH_2C(Cl){=}CHCH_2C_6H_5$, **VI**, 56,7, 101/2, —, —. К нагретой до кипения смеси 3 ч. порошка KOH в диоксане прибавляют 1 ч. **XI**; с 0,2 моля **XI** р-ция заканчивается в 10—15 мин., получены **XII** (приведены Ar, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. аддукта с малеиновым ангидридом (АМА) в °С): C_6H_5, 90, 65—66/3, —, 1,6073, 0,9270, 120; *п*-$CH_3C_6H_4$, 91, 90—91/9, 26, 1,5970 (при 28°), 0,9079 (при 28°), 117; *м*-$CH_3C_6H_4$, 92, 86—97/7, —, 1,5995, 0,9212, 77—18; *о*-$CH_3C_6H_4$, 96,7, 86/8, —, 1,6001, 0,9256, 92—93; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 78,7, 115—120/6, 45, —, —, 141—142; *п*-ClC_6H_4, 84,5, 104/9, 18, 1,6530, 1,0728, 107; 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 90, —, 54, —, —, 134; *п*-BrC_6H_4, 82,3, 110/3, 29, —, —, 139; *п*-JC_6H_4, 77,8, —, 60, —, —, 160. Следующие **XII** получены нагреванием с 2 н. KOH в CH_3OH (приведены Ar, выход в %, т. пл. в °С, т. пл. АМА в °С): *п*-$NO_2C_6H_4$, 97, 79, 168; *м*-$NO_2C_6H_4$, 80, 53, 159; *о*-$NO_2C_6H_4$, 100, 68, 151,5. Получены также следующие α-арилдиены (приводятся в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}, т. пл. АМА в °С): *п*-$NO_2C_6H_4CH{=}CHCH{=}CHCH_3$ (из **II**), 40, — (т. пл. 75°), 1,5415, 1,0422, 159; $C_6H_5CH{=}CHCH{=}CHC_6H_5$ (из **VII**), 80, — (т. пл. 149°), —, —, 163; *п*-$CH_3C_6H_4CH{=}CHCH{=}CHC_6H_5$ (из **VIII**), 70, — (т. пл. 156°), —, —, —; $C_6H_5CH{=}CHC({=}CH_2)C_6H_5$ (из **IX**), —, — (т. пл. 55°), —, —, 125, 5; $C_6H_5CH_2CH{=}CHCH{=}CH_2$, 83, 68—69/3, 1,6054, 0,9312, 142,5; $C_6H_5CH{=}CHC(CH_3){=}CH_2$, 83,5, 66—67/2, 1,5843, 0,931, —; $C_6H_5CH{=}C(CH_3)C(CH_3){=}CH_2$, 72, 64—65/2, 1,5645, 0,9377, 210; $C_6H_5CH{=}CHC(CH_3){=}CHCH_3$, 65, 80—82/2, 1,5900, 0,9466, 219; $C_6H_5CH{=}CHC{\equiv}CH$, 67, 105/9, 1,6085, 0,9356, 154. В. Скородумов

51185. О реакциях Лейкарта. Богословский Б. М., Научно-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, 18, 103—114

Дан обзор методов получения по Лейкарту арилмеркаптанов или их эфиров (через диазосоединения), а также ароматич. карбоновых к-т (взаимодействием ароматич. изоцианатов с ароматич. углеводородами или эфирами фенолов в присутствии $AlCl_3$). О превращении карбонильных соединений в амины по р-ции Лейкарта см. РЖХим, 1955, 18643 Библ. 49 назв.

В. Загоревский

51186. Химическое определение изомерных ксилолов. Кобаяси, Нагахама, Акиёси (キシレン異性體の化學的定量法について. 小林黎人, 長浜靜男, 秋吉三郎), 工業化學雜誌, Kogё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 2, 179—182 (японск.)

С целью разработки хим. метода определения изомерных ксилолов в смеси определены оптимальные условия нитрования *м*- (I), *п*- (II) и *о*-ксилола (III), а также толуола и этилбензола по описанному методу (Reichel, Chem. Abstrs., 1943, 37, № 9, 2305): т-ра 100°, объемное отношение HNO_3(d 1,50) : H_2SO_4(d 1,84) = 1—1,5 : 2. Разработан метод определения в смеси I и II, основанный на нитровании смеси в оптимальных условиях, осаждении водой нитропродуктов и последовательной экстракции полученного осадка кипящим ацетоном (100 или 200 *мл*) и затем спиртом (100 или 200 *мл*) с последующим весовым определением кристаллич. осадков, выпадающих при охлаждении экстрактов и расчетом по ф-лам: % I = $0{,}44(A + 0{,}6) \cdot 0{,}44/W \cdot 1{,}02 \cdot 100$ и % II = $(B + 0{,}2\text{—}0{,}6) \cdot 0{,}44/W \cdot 1{,}43 \cdot 100$, где W — навеска смеси I + II, A — вес осадка, выпавшего из ацетонового экстракта, а B — вес осадка, выпавшего из спирт. экстракта. Точность определения 1% для I и 2% для II. III определить по этому методу не удается. Л. Яновская

51187. Окисление ядра фенола. 1. Окумура (Phenol (類の核酸化に就て. I.奥村重雄), 德島大學工學部研究報告 Токусима дайгаку когакубу кэнкю хококу, Scient. Papers Fac. Engng Tokushima Univ., 1955, № 6, 108 (японск.)

Изучено окисление ядра фенола (I) посредством 30%-ной H_2O_2 при 40—50° (3 часа) в присутствии в качестве катализаторов: 10% $CuSO_4$ (см. японск. пат. 167343, 1944 г.), Cu-, ClFe-, Mg- или Fe-фталоцианина (II). Максим. выход пирокатехина (29,61%) получен при окислении I в присутствии II, одновременно образуется гидрохинон с выходом 7,16%. Л. Яновская

51188. Синтез жирно-ароматических непредельных спиртов — аналогов трифенилкарбинола. V. Аналоги фталеинов с ксантеновой структурой. Дашкевич Б. Н., Смоланка И. В., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 4, 494—497

Сплавлением резорцина (I), галловой к-ты (II), гидрохинона (III) или флороглюцина (IV) с малеиновым ангидридом (V) в присутствии $ZnCl_2$ синтезированы γ-лактоны 3,6-диокси- (VI), 3,4,5,6-тетраокси- (VII), 2,7-диокси- (VIII) и 1,3,6,8-тетраокси- (IX)-ксантгидролакриловых к-т, являющихся аналогами фталеинов с ксантеновой структурой. Окраска VI резко меняется при изменении pH среды. При аналогичной р-ции с пирогаллолом образуются смолы. 11 *г* I, 0,5 *г* V и 3,5 *г* чуть влажного $ZnCl_2$ (с абс. сухим $ZnCl_2$ р-ция не идет) постепенно нагревают до 125—130° (саморазогревание до 160°), затем при 100°, плав растворяют в спирте, приливают воду с избытком поташа, нагревают, подкисляют HCl и получают VI, выход 20%, т. пл. 255°. 13,2 *г* II, 23,5 *г* V и 1,8 *г* $ZnCl_2$ нагревают до 180°, выдерживают 20 мин. при 160°, приливают 0,1 *л* воды и отделяют VII, выход 8,3%, разлагается > 315°. Аналогично из 25 *г* III, 12 *г* V и 7 *г* $ZnCl_2$ (10 мин. 175°, 30 мин., 150°) получают VIII, выход 1,8 *г*; из 2,5 *г* IV, 1 *г* V и 1 *г* $ZnCl_2$ (1 час, 125—135°) — IX, выход 25,8%, т. пл. 315°, начинает чернеть при 308° (из воды). Сообщение IV см. РЖХим, 1957, 47861. Д. Витковский

51189. Исследования в области синтеза метил-β-фенилэтилового эфира. Гупта, Лал, Шукла (Studies in the preparation of methyl beta-phenylethyl ether. Gupta R. C., Lal J. B., Shukla U. N.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, 28, № 1, 39—43 (англ.)

Предпринято детальное изучение синтеза $C_6H_5CH_2CH_2OCH_3$ (I), основной составной части эфирного масла цветов *Pandanus Odoratissimus* (Hindi-*Kewda*). Для метилирования $C_6H_5CH_2CH_2OH$ (II) действием $(CH_3)_2SO_4$ (III) применен измененный метод (Lewis H. F., Industr. and Engng Chem., 1930, 22, 34). При молярном соотношении (МС) II : III : NaOH = 2 : 1 : 2 и отсутствии воды выход I достигает 57%, но с увеличением кол-ва воды до 2 молей на 1 моль I быстро уменьшается; при дальнейшем повышении содержания воды выход I уменьшается медленно. При МС II : III : NaOH = 1 : 1,5 : 3 в случае отсутствия воды выход I достигает 94%. К 2 молям III, 2 молям NaOH и 2 молям воды при 95° прибавляют по каплям за 1 час 1 моль II, кипятят 2 часа, прибавляют 70 *мл* 30%-ного NaOH и кипятят еще 1 час, органич. слой промывают 20%-ным NaCl, высушивают Na_2SO_4; водн. слой экстрагируют эфиром (3 × 100 *мл*), общий выход III 440—450 *мл*. Чистоту продукта устанавливают ацетилированием, фталированием и определением CH_3O-группы. В. Скородумов

51190. Новый синтез карвакрола. Штрубелль, Баумгертель (Eine neue Carvacrol-Synthese. Strubell Wolfgang, Baumgärtel Horst), Arch. Pharmazie, 1956, 289/61, № 12, 719—720 (нем.)

Предлагается простой синтез карвакрола (I), исходя из *п*-цимола. 28 *г* KOH при нагревании растворяют в 115 *г* гликоля и прибавляют 107 *г* 2-бром-*п*-цимола, полученного из *п*-цимола по ранее описанному методу (Hübner, Jannasch, Liebigs. Ann. Chem., 154, 293; 170, 117), нагревают 4—5 час. при 140°, отделяют продукт р-ции и перегоняют его с водяным паром; после высушивания Na_2SO_4 получают I, выход 75%.

В. Скородумов

51191. Перегруппировка фенилаллиловых эфиров. Аллиловый и кротиловый эфиры 2,4-диметил-6-пропенилфенола. Лауэр, Вуйчак (The phenylallyl ether rearrangement. The allyl and crotyl ethers of 2,4-dimethyl-6-propenylphenol. Lauer Walter M., Wujciak Donald W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 21, 5601—5606 (англ.)

2,4-$(CH_3)_2$-6-$CH_3CH{=}CHC_6H_2OCH_2CH{=}CH_2$ (I) и 2,4-$(CH_3)_2$-6-$CH_3CH{=}CHC_6H_2OCH_2CH{=}CHCH_3$ (II) при нагревании перегруппировываются (ср. Claisen, Tietze, Liebigs Ann. Chem., 1926, 449, 81) с миграцией без инверсии аллильной или кротильной группы к β-атому пропенильной боковой цепи. В результате р-ции образуется более сложная смесь, чем при обычной перегруппировке Кляйзена. Приведены возможные схемы механизма р-ции (с двойной инверсией или одностадийной миграцией через переходное состояние с шестичленным циклом, или через диссоциацию с последующей рекомбинацией ионов или радикалов). Строение продуктов перегруппировки доказано встречным синтезом и озонолизом полученных из них при изомеризации и метилировании 2,4-$(CH_3)_2$-6-CH_3-$CH{=}CHC(CH_3){=}CHC_6H_2OCH_3$ (III) и 2,4-$(CH_3)_2$-6-CH_3-$CH_2CH{=}CHC(CH_3){=}CHC_6H_2OCH_3$ (IV). 0,25 моля 2,4-$(CH_3)_2$-6-$CH_3CH{=}CHC_6H_2OH$ (V) (т. пл. 73,5—74°, фенилуретан, т. пл. 137—139°), 0,263 моля K_2CO_3 и 100 *мл* ацетона кипятят 2 часа, прибавляют р-р 0,334 моля

$CH_2=CHCH_2Br$ в 100 *мл* ацетона, кипятят 24 часа, охлаждают, разбавляют 200 *мл* воды, выход **I** 87%, т. кип. 88—89°/0,5 *мм*, 96—97°/0,9 *мм*. Аналогично синтезируют **II**, выход 80,7%, т. кип. 77—84°/0,04—0,08 *мм*, $n^{25}D$ 1,5317. 0,1 моля **I** кипятят в вакууме в токе N_2 13 час. (т-ра поднимается до 184°/13 *мм*), разбавляют 80 *мл* петр. эфира, извлекают водн. NaOH (экстракт A) и щелочью Кляйзена (экстракт B). Из экстракта A выделяют **V**, выход 10%; из экстракта B выделяют 2,4-$(CH_3)_2$-6-$CH_2=CHC(CH_3)=CHC_6H_2OH$ (**VI**), выход 26,1%, т. кип. 95—97°/0,55 *мм*, $n^{25}D$ 1,5427; фенилуретан, т. пл. 115—116°. Аналогично из **II** наряду с **V** (25,4%) получают 2,4-$(CH_3)_2$-6-$CH_3CH=CHCH_2C(CH_3)=$ $=CHC_6H_2OH$ (**VII**), выход 22,6%, т. кип. 76—80°/0,05 *мм*, $n^{25}D$ 1,5369; фенилуретан, т. пл. 117—118°. **II** гидрируют в спирте над скелетным Ni, получают 2,4-$(CH_3)_2$-6-*н*-$C_3H_7C_6H_2OC_4H_9$-*н*, выход 90,5%, т. кип. 63—64°/0,02 *мм*, $n^{25}D$ 1,4875. Смесь 0,0192 моля **VI** и 12 *мл* насыщ. KOH в CH_3OH нагревают с отгонкой CH_3OH до 110°, кипятят при 110° 6 час., охлаждают, растворяют в 5 *мл* воды + 5 *мл* CH_3OH, при $\sim$0° прибавляют 0,021 моля $(CH_3)_2SO_4$, через 30 мин. нагревают и выдерживают 15 мин. при 50°, выливают на лед + конц. HCl, извлекают эфиром, обрабатывают щелочью Кляйзена, выход **III** 30%, т. кип. 80—82/0,04 *мм*, $n^{25}D$ 1,5650. Аналогично из **VII** получают **IV**, выход 27%, т. кип. 97—99°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5469. 0,02 моля метилового эфира **V** ($n^{25}D$ 1,5311) обрабатывают 0,29 моля 30%-ной H_2O_2 + 15 *мл* 88%-ной HCOOH 24 часа при 40°, р-ритель отгоняют в вакууме, прибавляют 25 *мл* 20%-ного NaOH, кипятят 1 час, этилацетатом извлекают 2,4-$(CH_3)_2$-6-$CH_3CHOHCHOHC_6H_2OCH_3$ (**VIII**), выход 72%, т. пл. 86,5—87°. К 0,033 моля **VIII** в 100 *мл* лед. CH_3COOH порциями прибавляют $Pb(OCOCH_3)_4$ до положительной пробы на Pb^{+4}, прибавляют 60 *г* NaOH в 100 *мл* воды, отгоняют с паром, полученные 500 *мл* дистиллата нейтрализуют Na_2CO_3, извлекают петр. эфиром 3,5-$(CH_3)_2$-2-$CH_3OC_6H_2CHO$ (**IX**), выход 65%, т. кип. 69—72°/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5337, 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 238—239°. 3,5-$(CH_3)_2$-2-$CH_3OC_6H_2MgBr$ (из 0,1 моля бромида) в эфире + 0,1 моля $HC(OC_2H_5)_3$ в 40 *мл* эфира кипятят 5 час; р-ритель отгоняют, остаток нагревают 1 час при $\sim$100°, охлаждают, прибавляют эфир, обрабатывают 15 мин. насыщ. NH_4Cl, затем 15 *мл* 6 н. HCl, отгоняют эфир, перегоняют с паром, из дистиллата петр. эфиром извлекают **IX**, выход 56%. 10 *мл* смеси 0,15 моля $CH_3CHBrCH=CHCH_3$ (т. кип. 61—64°/95—107 *мм*, $n^{25}D$ 1,4712) и 100 *мл* эфира прибавляют к 0,151 моля Mg, после начала р-ции остаток смеси + 0,03 моля **IX** + 50 *мл* эфира прибавляют за 1 час, кипятят 1 час, получают 3,5-$(CH_3)_2$-2-$CH_3OC_6H_2CHOHCH(CH_3)$-$CH=CHCH_3$ (**X**), выход 87%, т. кип. 89—90°/1,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5165. 0,005 моля **X** и 0,015 моля $KHSO_4$ нагревают 1 час при 190°, извлекают петр. эфиром, р-р хроматографируют на Al_2O_3, получают **III**, выход 45%, т. кип. 95—96°/2 *мм*. Смесь 3 ммоля **IX**, 3,4 ммоля C_2H_5CHO и 0,3 ммоля KOH в 1 *мл* абс. спирта + 1 капля воды выдерживают $\sim$ 12 час. при $\sim$ 20°, выливают на смесь льда и HCl (к-ты), петр. эфиром извлекают 2-CH_3O-3,5-$(CH_3)_2C_6H_2CH=C(CH_3)CHO$ (**XI**), выход 46%, т. кип. 82—83°/0,04 *мм*; ДНФГ, т. пл. 219—220°. *н*-C_3H_7MgJ (из 0,02 моля Mg и 0,02 моля *н*-C_3H_7J в 10 *мл* эф.) обрабатывают 7,3 ммоля **XI** в 15 *мл* эфира, кипятят 2 часа, получают 2-CH_3O-3,5-$(CH_3)_2$-$C_6H_2CH=C(CH_3)CHOHCH_2CH_2CH_3$ (**XII**), выход 49%, т. кип. 104—110°/0,18 *мм*, $n^{25}D$ 1,5361. Из **XII**, аналогично синтезу **III** из **X**, получают **IV**, выход 66%, т. кип. 98—102/0,2 *мм*, $n^{25}D$ 1,5538. 0,05 моля **IX** в 0,1 моля $CH_3COC_2H_5$ обрабатывают HCl (газом), через 48 час. выливают на лед + 10 *мл* 5%-ного NaOH, петр. эфиром извлекают 3,5-$(CH_3)_2$-2-$CH_3OC_6H_2CH=$ $=C(CH_3)COCH_3$ (**XIII**), выход 66%, т. кип. 92—94°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,5510; ДНФГ, т. пл. 196,5—197°. C_2H_5MgJ (из 0,02 моля Mg и 0,02 моля C_2H_5J в 20 *мл* эф.) обрабатывают 0,01 моля **XIII** в 25 *мл* эфира, кипятят 1 час, получают 3,5-$(CH_3)_2$-2-$CH_3OC_6H_2CH=C(CH_3)COH(CH_3)$-$C_2H_5$ (**XIV**), выход 74% т. кип. 105—110°/0,12 *мм*, $n^{25}D$ 1,5350. **XIV** обрабатывают аналогично **XII**, получают 3,5-$(CH_3)_2$-2-$CH_3OC_6H_2CH=C(CH_3)C(CH_3)=CHCH_3$, выход 64%, т. кип. 94—96°/02 *мм*, $n^{25}D$ 1,5487.

А. Гуревич

51192. Реакция отщепления в *о*-карбалкоксибензилбромидах. Гранди (An elimination reaction of *o*-alkoxycarbonylbenzyl bromides. Grundy J.), Chemistry and Industry, 1956, № 41, 1145 (англ.)

Изучена р-ция отщепления галоидного алкила RX в *о*-$XCH_2C_6H_4COOR$ (**I**) с образованием фталида (**II**) (ср. Davies, Perkin, J. Chem. Soc., 1922, 2208). Установлено, что р-ция идет при R = CH_3, *н*-C_3H_7, *изо*-C_3H_7, *н*-C_4H_9, *втор*- и *трет*- C_4H_9, *н*-$C_{15}H_{11}$, *н*-C_6H_{13}, *н*-C_7H_{15} и циклогексил, и не идет при R = C_6H_5; р-ция не идет также с соответствующими эфирами тиоловой к-ты. **I** (X = Br) легко взаимодействует со спирт. $AgNO_3$, причем образуется AgBr и немного **II**. Р-ция, по-видимому, идет с образованием промежуточного иона карбония *о*-$ROOCC_6H_4CH_2$ (с последующей циклизацией в **II**) и образованием промежуточного R^+, вероятно, с последующим превращением в RBr. Предположено, что затрудняющее действие COOR-группы на образование иона карбония в данном случае снижается, благодаря возможному стерич. ортоэффекту. С **I** (X = Cl или J) р-ция не идет в отличие от дихлорпроизводных, которые дают хлорфталид (см. выше приведенную ссылку). Для идентификации RX из них и 2,6-диоксинафталина были получены соответствующие 2,6-диалкоксинафталины (**III**) (перечислены алкил и т. пл. в °C **III**): CH_3, 153—154; C_2H_5, 163—164; *н*-C_3H_7, 136—137; *изо*-C_3H_7, 127—128; *н*-C_4H_9, 98—99; *н*-C_5H_{11}, 94—95; *н*-C_6H_{13}, 79—80; *н*-C_7H_{15}, 78—79. Г. К.

51193. Действие формальдегида на *м*-метоксибензойную кислоту. I. Икэда, Канахара, Накагава (m-Methoxybenzoic acid に對するホルムアルデヒドの反應. その1池田鉄太郎, 金原三郎, 中川靖夫). 金澤大學藥學部報年研究 Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1956, 6, 48—51 (японск.; рез. англ.)

При кипячении 6 *г* *м*-$CH_3OC_6H_4COOH$ с 21 *мл* 37%-ного CH_2O и 30 *мл* 35%-ной HCl 1 час (см. Chakravarti S. N., Perkin W. H., J. Chem. Soc., 1929, 196) помимо выделенного ранее 6-метоксифталида, выход 1 *г*, т. пл. 119—120° (из CH_3OH), получены оксиметилметоксифталид (**Ia** или **б**), т. пл. 156—157° (из бзл.), и хлорметилметоксифталид (**IIa** или **б**), выход 700 *мг*, т. пл. 176—178° (из CH_3OH). Строение **I** подтверждено ацетилированием [$(CH_3CO)_2O$, конц. H_2SO_4; $\sim$ 20°, 12 час.] до ацетильного производного, т. пл. 122—123° (из сп.); окислением (1 н. KOH, 60—65°, введение водн. $KMnO_4$, 3 часа, затем нагревание при 75° 2 часа) до 1-метоксибензолтрикарбоновой-2,3,4

I R=CH₂OH
II R=CH₂Cl
III R=COOH

к-ты, т. пл. 213—215° (разл.; из сп.); триметиловый эфир (эфирный р-р CH_2N_2, $\sim$ 20°, 12 час.), т. пл. 89—90° (из сп.). При неполном окислении **I** посредством $KMnO_4$ (1 н. KOH, 60—65°, введение р-ра $KMnO_4$ за 1 час; 75°, 1 час) дало к-ту (**IIIa** или **б**), т. пл. 213—214° (разл.; из сп.); метиловый эфир, т. пл. 168—169° (из сп.). Строение **II** подтверждено превращением в **I** кипячением с водн. содой. Л. Яновская

51194. Хлоргидриновые производные окиси *транс*-бензальацетофенона. Хаус (The chlorohydrins derived from *trans*-benzalacetophenone oxide. House Herbert O.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1306—1307 (англ.)

Окись *транс*-бензальацетофенона (I) при действии HCl дает 2 стереоизомерных хлоргидрина $C_6H_5COCH(OH)CHClC_6H_5$ (II): в спиртовой среде образуется с 44%-ным выходом форма (IIa) с т. пл. 105—107° (из гексана); в эфире (0°, 75 мин.) — форма (IIб), выход 43%, т. пл. 71—72° (из гексана). При нагревании с CH_3COONa в спирт р-ре IIa реагирует значительно медленнее, чем IIб, образуя дикетон $C_6H_5COCOCH_2C_6H_5$, выделенный в виде 2-бензил-3-фенилхиноксалина (III), причем в случае IIa образуется также значительное кол-во I; кроме того, при действии холодного спирт. р-ра CH_3ONa IIa превращается с 72%-ным выходом в I, не образующийся из IIб в аналогичных условиях, из чего сделан вывод, что IIa является *эритро*-, а IIб — *трео*-формами II. Фторгидрин (IV), т. пл. 113—114°, полученный действием BF_3 на I, реагирует аналогично IIб и, следовательно, имеет *трео*-конфигурацию. 0,5 ммоля IIa и 1 ммоль CH_3COONa в 10 *мл* спирта кипятят 3 часа, добавляют р-р 0,55 ммоля *о*-$C_6H_4(NH_2)_2 \cdot 2HCl$, кипятят 30 мин. и выделяют III, выход 26%, и I, выход 32%. Аналогично, но после 35 мин. кипячения из IIб получают III, выход 61%. Д. Витковский

51195. О метилендезоксибензоинах. Сообщение IV. О перегруппировке ацетиленовых γ-гликолей с хлористым ацетилом. Фиссельман, Зассе (Über Methylendesoxybenzoine. IV. Mitteilung. Über die Umlagerung von Acetylen-γ-glykolen mit Acetylchlorid. Fiesselmann Hans, Sasse Klaus), Chem. Ber., 1956, **89**, № 7, 1775—1791 (нем.)

В целях подтверждения высказанного ранее (см. сообщение III, РЖХим, 1956, 64879) предположения о том, что образование из димерного метилендезоксибензоина и Br_2 желтого соединения (Kleinfeller, Eckert, Ber., 1929, **62**, 1598) включает в себя перегруппировку замещ. бутиндиола-1,4, исследовано действие $(CH_3CO)_2O$, CH_3COCl и CH_2CO на ацетиленовые спирты (АС) и ацетиленовые γ-гликоли (АГ). При этом установлено, что АС претерпевают либо дегидратацию, либо нормальное ацетилирование. Так, диметил-(фенилэтинил)-карбинол (I) с CH_2CO превращается в ацетат $C_6H_5C{\equiv}CC(CH_3)_2OCOCH_3$ (II), а с CH_3COCl в $C_6H_5C{\equiv}CC(CH_3){=}CH_2$ (III); 1-(фенилэтинил)-циклогексанол-1 (IV) с CH_2CO или $(CH_3CO)_2O$ дает ацетат $C_6H_5C{\equiv}CC(C_6H_{10})OCOCH_3$ (V), а с CH_3COCl 1-фенилэтинил)-циклогексен-1 (VI); в случае дифенил-(фенилэтинил)-карбинола (VII) как с CH_3COCl, так и с $(CH_3CO)_2O$ имеет место перегруппировка, приводящая к 1,1-дифенил-2-бензоилэтилену (VIII), а с CH_2CO имеет место ацетилирование, что подтверждается образованием рубрена (IX) при повышении т-ры. При исследовании АГ установлено, что *бис*-(1-оксициклогексил)-ацетилен (X) при действии CH_3COCl перегруппировывается в додекагидробензил $C_6H_{11}COCOC_6H_{11}$ (XI) с промежуточным образованием моноенолацетата XI (XII); бутин-2-диол-1,4 (XIII) дает 1,4-диацетоксибутин-2 (XIV); 1-(1-оксициклогексил-1)-пропинол-3 (XV) вопреки литературным данным (Zeile K., Meyer H., Ber., 1942, **75**, 356) перегруппировывается с образованием 1-(циклогексен-1-ил-1)-2,3-диацетоксипропена-1 (XVI), омыление которого приводит к 1-(циклогексен-1-ил-1)-3-оксипропанону-2 (XVII); 1,1-дифенилбутиндиол-1,4 (XVIII), полученный из $CO(C_6H_5)_2$ и Гриньяровского соединения пропаргилового спирта (XIX — спирт), при ацетилировании в результате перегруппировки превращается в 1,1-дифенил-3,4-диацетоксибутадиен-1,3 (XX), строение которого подтверждено значительной устойчивостью к омылению, а также изучением УФ-спектра; для 1,1,4,4-тетрафенилбутиндиола-1,4 не подтвердились данные Залкинда и Батаева (Ж. общ. химии, 1947, **17**, 1958), получивших его моноацетат; при многочасовом нагревании с CH_3COCl образовались только хлорсодержащие продукты; синтезированный 1-фенилбутиндиол-1,4 (XXI) при нагревании с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa претерпевает нормальное ацетилирование и дает 1-фенил-1,4-диацетоксибутин-2 (XXII), с CH_3COCl образуется 1-фенил-4-ацетоксибутен-1-он-3 (XXIII); *бис*-(1-оксициклогексил)-диацетилен (XXIV) с $(CH_3CO)_2O$ и CH_3COONa также дает *бис*-(1-ацетоксициклогексил)-диацетилен (XXV), а с CH_3COCl 1,4-ди-(циклогексен-1-ил-1)-2-хлорбутен-1-он-3 (XXVI). Таким образом установлено, что под действием CH_3COCl перегруппировываются те АГ, которые содержат либо два третичных, либо один третичный и один первичный, либо один вторичный и один первичный спиртовый гидроксил. АГ с двумя третичными гидроксилами претерпевают симметричную перегруппировку; у АГ, содержащих первичный гидроксил, мигрирует лишь третичный или вторичный гидроксил; при этом вначале образуются алленовые соединения, которые, если это допускает структура молекулы, перегруппировываются в енолацетаты XV; если же это невозможно, енол превращается в соответствующий кетолацетат XXI. В случае, если третичный гидроксил связан с двумя электроотрицательными заместителями, под их влиянием происходит миграция двойной связи со сдвигом атома водорода, что приводит к ендиолдиацетату XVIII. К суспензии реактива Гриньяра из 0,1 моля $C_6H_5C{\equiv}CH$ и 0,1 моля $(C_6H_5)_2CO$ в 250 *мл* эфира при $\sim$0° прибавляют по каплям 0,1 моля CH_3COCl, перемешивают 30 мин. при 0, 30 мин. при $\sim$20°, кипятят 30 мин., фильтруют, к осадку добавляют эфир, разлагают HCl со льдом и получают VII, выход 40,5%, т. пл. 79° (из петр. эф.); из фильтрата выделяют VIII, выход 38,7%, т. пл. 89° (из сп.). В р-р 0,025 моля VII в 100 *мл* CCl_4 в присутствии небольшого кол-ва *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ пропускают быстрый ток CH_2CO, через 1 час отгоняют CCl_4 в вакууме (так как при нагревании образуется IX); оставшийся в виде масла ацетат нагревают при 50° с CH_3OH и получают метиловый эфир дифенилфенилэтинилкарбинола, выход 81,5%, т. пл. 124° (из CH_3OH). Из 0,056 моля I и CH_2CO в 50 *мл* CCl_4 получают II, выход 75%, т. кип. 90—92°/0,2 *мм*. Нагревают 0,031 моля I и 20 *мл* CH_3COCl, выливают на лед, экстрагируют эфиром и получают III, выход 94%, т. кип. 101—102°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,5700. К смеси 1 моля $C_6H_5{\equiv}CH$, 1 *л* сухого C_6H_6 и 2 молей измельченного KOH при 10° прибавляют по каплям 1 моль циклогексанона, оставляют на 12 час. при $\sim$ 20°, выливают в смесь льда и HCl и получают IV, выход 90%, т. кип. 170—172°/15 *мм*, т. пл. 59—60° (из петр. эф.). Из 0,05 моля IV и 50 *мл* CH_3COCl, аналогично III, получают VI, выход 88%, т. кип. 112°/0,4 *мм*. Смесь 0,25 моля IV, 2,5 моля $(CH_3CO)_2O$ и 5 *г* безводн. CH_3COONa кипятят 1 час, выливают в 1 *л* воды, экстрагируют C_6H_6 и получают V, выход 92%, т. кип. 172—179°/14 *мм*, 123—130°/0,1 *мм*, 119—123°/0,05 *мм*; из IV и CH_2CO выход V 91%. Аналогично из X получают *бис*-(1-ацетоксициклогексил)-ацетилен, выход 85%, т. кип. 177—178°/12 *мм*, т. пл. 46—46° (осаждением водой из CH_3OH). Смешивают при 0° 60 *г* CH_3COCl и 0,05 моля X, дают нагреться до $\sim$ 20°, отгоняют CH_3COCl, экстрагируют эфиром и получают XII, выход 40%, т. пл. 79,5—80° (из сп.). К 0,01 моля XII в 25 *мл* спирта в несколько приемов прибавляют р-р 0,6 *г* KOH в 10 *мл* воды, а затем 25 *мл* воды, охлаждают и получают XI, выход $\sim$ 100%,

т. кип. 163°/13 *мм*, т. пл. 39° (из сп.). К неочищ. **XII** прибавляют разб. р-р KOH, экстрагируют эфиром и получают **XI**, выход 62%, Аналогично **XII** из **XIII** получают **XIV**, выход 90%, т. кип. 130°/14 *мм*, т. пл. 29,5—30°, а из **XV** получают **XVI**, выход 70%, т. кип. 124—130°/3 *мм*. Из **XVI** аналогично **XI** получают **XVII**, выход 65%, т. кип. 105—114°/0,3 *мм*. К C_2H_5MgBr (из 1 моля Mg и 1 моля C_2H_5Br) в 250 *мл* эфира прибавляют по каплям 0,5 моля **XIX** в 200 *мл* C_6H_6, после окончания выделения C_2H_6 прибавляют еще 100 *мл* C_6H_6 и 0,22 моля $(C_6H_5)_2CO$ в 150 *мл* C_6H_6; на следующий день нагревают 1 час при ~ 100°, разлагают льдом и разб. HCl, нейтрализуют Na_2CO_3, водн. слой экстрагируют эфиром, экстракт объединяют с органич. слоем и получают **XVIII**, выход 61,5%, т. пл. 149,5—150°. В случае избытка $(C_6H_5)_2CO$ наряду с **XVIII** образуется бензпинакон, т. пл. 173—174° (из CCl_4). Из 60 *мл* CH_3COCl и 0,05 моля **XVIII** получают **XX**, выход 80%, т. кип. 151—152°/0,2 *мм*, т. пл. 86° (из сп.). К р-ру 1 моля C_2H_5MgBr в 250 *мл* эфира прибавляют по каплям 0,5 моля **XIX** в 200 *мл* C_6H_6, 150 *мл* C_6H_6 и 0,4 моля C_6H_5CHO в 100 *мл* C_6H_6, оставляют на 3 дня, кипятят 1 час, обрабатывают как при получении **XVIII**, причем получают масло, которое вымораживают из CCl_4 при —15°, выход **XXI** 55%, т. пл. 86° (из бзл.). 0,04 моля **XXI** с 0,4 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,2 *г* CH_3COONa дают **XXII**, выход 65%, т. кип. 148°/0,4 *мм*. Из 0,04 моля **XXI** и 0,25 моля CH_3COCl получают **XXIII**, т. кип. 142—144°/0,2 *мм* (разл.); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 188—190° (из этилацетата). При омылении **XXIII** спирт. KOH получают 1-фенил-4-оксибутен-1-он-3, т. кип. 128°/0,1 *мм* (разл.). Смесь 0,025 моля **XXIV**, 0,4 моля $(CH_3CO)_2O$ и 0,2 *г* CH_3COONa кипятят 1 час, выливают в воду, через 12 час. экстрагируют эфиром, полученное масло хроматографируют в C_6H_6 на Al_2O_3 и получают **XXV**, выход 68%, т. пл. 84,5—85,5° (из петр. эф.). Из 0,02 моля **XXIV** и 0,32 моля CH_3COCl получают **XXVI**, выход 81,5%, т. кип. 175—177°/0,1 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 195° (из этилацетата).

Ю. Волькенштейн

51196. О метилендезоксибензоинах. Сообщение V. Об окислении ацетиленовых γ-гликолей и ацетиленовых спиртов в α-дикетоны. Ф и с с е л ь м а н, З а с с е (Über Methylendesoxybensoine, V. Mitteilung: Über die Oxydation von Acetylen-γ-glykolen und Acetylenalkoholen zu α-Diketonen. F i e s s e l m a n n H a n s, S a s s e K l a u s), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1791—1799 (нем.)

Установлено, что в результате окисления ацетатов третичных ацетиленовых спиртов и ацетатов двутретичных ацетиленовых γ-гликолей (см. пред. реф.) посредством $KMnO_4$ образуются α-дикетоны. *Бис*-(1-ацетоксициклогексил)-ацетилен (**I**) окисляется $KMnO_4$ в *бис*-(1-ацетоксициклогексил)-этандион (**II**), омыление которого приводит к *бис*-(1-оксициклогексил)-этандиону (**III**). Под действием конц. метанольного KOH **II** превращается в *бис*-(1-оксициклогексил)-гликолевую к-ту (**IV**). Отщепление 1 молекулы H_2O от **III** дает *бис*-(спиро-циклогексил)-3,4-дикетотетрагидрофуран (**V**), отщепление 2 молекул H_2O приводит к *бис*-(циклогексен-1-ил-1)-этандиону (**VI**). Ацетат 1-(1-ацетоксициклогексил-1)-пропинола-3 (**VII**) при окислении наряду с циклогексаноном и ацетилгликолевой к-той дает ацетат 1-(1-ацетоксициклогексил-1)-3-оксипропандиона-1,2 (**VIII**). *Бис*-(1-ацетоксициклогексил)-диацетилен при окислении расщепляется на циклогексанон, $(COOH)_2$ и CH_3COOH. Ацетат диметил-(фенилэтинил)-карбинола (**IX**) гладко окисляется в 2-ацетокси-2-метил-4-фенилбутандион-3,4 (**X**), при омылении которого получен 2-окси-2-метил-4-фенилбутандион-3,4 (**XI**). Окисление ацетата 1-(фенилэтинил)-циклогексанола (**XII**) приводит к 1-(1-ацетоксициклогексил)-2-фенилэтандиону (**XIII**). При действии водно-спирт. NaOH **XIII** омыляется в 1-(1-оксициклогексил)-2-фенилэтандион (**XIV**), а 2 моля разб. NaOH превращают его в 1-(1-оксициклогексил)-1-фенилгликолевую к-ту (**XV**). Окисление неочищ. ацетата дифенил-(фенилэтинил)-карбинола дает только $(C_6H_5)_2CO$ и C_6H_5COOH. К 0,05 моля **I** в 150 *мл* диоксана и 25 *мл* воды прибавляют при 30—35° за 1 час 0,2 моля $KMnO_4$; получают **II**, выход 80%, т. пл. 113° (из CH_3OH). При окислении **I** в кипящем $(CH_3)_2CO$ выход **II** снижается до 45%. К кипящему р-ру 0,02 моля **II** в 350 *мл* CH_3OH прибавляют по каплям 0,042 моля 0,2 н. NaOH, постоянно поддерживая щел. р-цию, отгоняют CH_3OH, прибавляют равный объем воды, охлаждают до 0° и получают **III**, выход 95%, т. пл. 106—107° (из бзл.); моно-2,4-динитрофенилгидразон (МДНФГ), т. пл. 175° (из лигр.); хиноксалиновое производное (ХПР) (нагреванием с эквимолекулярным кол-вом *о*-$(NH_2)_2C_6H_4$ 1 час, 120—125°), т. пл. 160—161° (из сп.). Смесь 0,1 моля KOH, 50 *мл* CH_3OH и 0,02 моля **II** кипятят 1 час, отгоняют CH_3OH, добавляют 100 *мл* воды, экстрагируют эфиром, водн. слой, подкисляют разб. H_2SO_4, отделяют примеси и получают **IV**, выход 46%, т. пл. 148° (разл.; из бзл.), *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 127° (из петр. эф.). При ацетилировании **III** CH_3COCl получают **II**, выход 94%. Смесь 0,04 моля **III** и 30 *г* P_2O_5 медленно нагревают до 150°, а затем 30 мин. при 150—170° и получают **V**, выход 20%, т. кип. 138—140°, т. пл. 192—196° (разл.; из CH_3OH). К 0,01 моля **III** в 10 *мл* C_5H_5N прибавляют по каплям при 20° 10 *г* PCl_5 в 25 *мл* C_5H_5N, нагревают 1,5 часа при 100° и получают эфир фосфорной к-ты, т. разл. 213—214°. Смесь 0,02 моля **III** и 7 *г* безводн. $(COOH)_2$ медленно нагревают до 185°, через 30 мин. добавляют еще 2 *г* $(COOH)_2$, в течение 30 мин. поднимают т-ру до 200°, экстрагируют эфиром и получают **VI**, выход 69%, т. кип. 138°/0,01 *мм*. К р-ру 0,057 моля $KMnO_4$ в 500 *мл* воды при 10—15° прибавляют по каплям 0,027 моля **VII**, через 3 часа экстрагируют эфиром и получают **VIII**, выход 12%, т. кип. 162°/15 *мм*. Аналогично из **IX** получают **X**, выход 51,3%, т. кип. 99—100°/0,1 *мм*; ХПР, т. пл. 110—111° (из сп.). К 0,01 моля **X** в 50 *мл* спирта при 50—60° прибавляют по каплям, как описано для **III**, 0,011 моля KOH в 50 *мл* воды и получают **XI**, выход 90%, т. кип. 101°/0,2 *мм*; ХПР, т. пл. 141—142° (из сп.). **XII** окисляют, как **I**, получают **XIII**, выход 62%, т. пл. 82° (из сп.); МДНФГ, т. пл. 140—141° (из лигр.); ХПР, т. пл. 179,5—180,5° (из сп.). К р-ру 0,05 моля **XIII** в 350 *мл* спирта небольшими порциями прибавляют 200 *мл* 0,2 н. NaOH, в вакууме отгоняют спирт, экстрагируют эфиром и получают **XIV**, выход 90%, т. пл. 52—53° (из петр. эф.); МДНФГ, т. разл. 150° (из бзл.). Из **XIII** аналогично **III** получают **XV**, выход 44%, т. пл. 124—125° (петр. эф. из бзл.); *п*-бромфенациловый эфир, т. пл. 150—151° (из бзл.-петр. эф.).

Ю. Волькенштейн

51197. О метилендезоксибензоинах. Сообщение VI. О действии ацетилирующих агентов на 1,4-дифенил-1,4-дибензоилбутиндиол-1,4 и 1,4-дифенил-1,4-дибензилбутиндиол-1,-4. Ф и с с е л ь м а н, Л и н д н е р (Über Methylendesoxybenzoine, VI. Mitteilung: Über die Einwirkung von Acetylierungsmitteln auf 1.4-diphenyl-1.4-dibenzoyl-butin-diol-(1.4) und 1.4-diphenyl-1.4-dibenzyl-butin-diol-(1.4). F i e s s e l m a n n H a n s, L i n d n e r H e i n z - J o a c h i m), Chem. Ber., 1956, 89, № 7, 1799—1804 (нем.)

Продолжая исследования строения, полученного ранее (Kleinfeller H., Eckert F., Ber., 1929, 62, 1598) из 1,4-дифенил-1,4-дибензоилбутиндиола-1,4 (**I**) желтого соединения (**II**) с т. пл. 212°, а также механизма его

образования, авторы установили, что при действии на **I** $(CH_3CO)_2O$, CH_2CO или CH_3COCl образуется 1,4-дифенил-1,4-дибензоил-2,3-диацетоксибутадиен-1,3 (**III**). Строение **III** доказано щел. омылением в C_6H_5COOH и 1,4-дифенилбутандион-2,3 (**IV**). При действии HBr (к-ты) в лед. CH_3COOH **III** дает **II**. Это свидетельствует о том, что механизм образования **II** из **I** включает в себя перегруппировку **I** в 1,4-дифенил-1,4-дибензоил-2,3-диоксибутадиен-1,3. Осуществлен также синтез построенного аналогично **I** 1,4-дифенил-1,4-дибензилбутиндиола-1,4 (**V**) и установлено, что действие на него ацетилирующих агентов приводит к отщеплению воды с образованием 1,2,5,6-тетрафенилгексадиен-1,5-ина-3 (**VI**). Отщепление воды от **V** происходит также при действии HBr (к-ты) в лед. CH_3COOH. Смесь 0,003 моля **I**, 25 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и следов безводн. CH_3COONa кипятят 3 часа, отгоняют $(CH_3CO)_2O$ и получают **III**, выход 63%, т. пл. 194° (из лигр.). В р-р 0,003 моля **I** в 20 *мл* CCl_4 в присутствии следов *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ 75 мин. пропускают ток CH_2CO, прибавляют немного CH_3COONa, кипятят, упаривают и получают **III**, выход 82%. Смесь 0,003 моля **I**, 10 *мл* CH_3COCl и следов CH_3COONa кипятят 1,5 часа, отгоняют CH_3COCl, растворяют в эфире и получают **III**, выход 69%. Смесь 0,003 моля **III** и 50 *мл* 3,5 н. метанольного NaOH оставляют на 24 часа при $\sim 20°$, прибавляют 300 *мл* 2 н. HCl, экстрагируют эфиром, содовым р-ром извлекают C_6H_5COOH, выход 89%; эфир отгоняют, масло растворяют в теплом спирте, прибавляют 0,7 *г* *о*-фенилендиамина в 20 *мл* спирта, кипятят 10 мин., выливают в 100 *мл* воды и получают хиноксалиновое производное **IV**, выход 10%, т. пл. 118° (из сп.). 0,002 моля **III** в 30 *мл* лед. CH_3COOH окисляют 0,02 моля CrO_3 в 50 *мл* лед. CH_3COOH (10 час.; $\sim 100°$), выливают в 100 *мл* воды, экстрагируют эфиром и получают C_6H_5COOH, выход 98%. Смесь 0,002 моля **III** в 20 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* HBr (к-ты) кипятят 1 час, выливают в 500 *мл* воды и получают **II**, выход 87%, т. пл. 212° (из сп.). В р-р C_2H_5MgBr (из 0,5 моля Mg и 0,5 моля C_2H_5Br) в 200 *мл* эфира при 0° 24 часа пропускают C_2H_2, за 1 час прибавляют по каплям р-р 0,025 моля дезоксибензоина в 120 *мл* C_6H_6, перемешивают 24 часа при 20°, кипятят 1 час, разлагают холодным конц. р-ром NH_4Cl, экстрагируют эфиром, полученное масло растворяют в 30 *мл* спирта, откуда через 3 дня выкристаллизовывается **Va**, выход 9,6%, т. пл. 135° (из сп.); маточный р-р экстрагируют C_6H_6, адсорбируют на Al_2O_3, вымывают C_6H_6, а затем C_6H_6-CH_3OH (10 : 1) и получают второй изомер **V**, выход 27%, т. пл. 129° (из циклогексанола или водн. CH_3OH). 0,0025 моля **Va**, 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в присутствии следов безводн. CH_3COONa кипятят 4 часа, получают **VI**, выход 52%, т. пл. 200° (из лигр.). **VI** с выходом 73 и 63%, соответственно, получают при взаимодействии **Va** с CH_2CO и CH_3COCl. 1,04 *г* **V**, 20 *мл* лед. CH_3COOH и 5 *мл* HBr кипятят 1 час и получают **VI**, выход 74%. Второй изомер **V** с конц. HCl в CH_3OH также дает **VI** с выходом 75%.

Ю. Волькенштейн

51198. Поиски новых инсектицидов. Часть VII. Сен, Пармар (Search for new insecticides. Part VII. Sen A. B., Parmar S. S.), J. Indian Chem. Soc., 1953, **30**, № 11, 801—803 (англ.)

С целью исследования инсектицидной активности синтезированы *п*-хлорбензиловые эфиры 2-алкилтимолов (**I**), 2-алкилтимолы (**II**) получены восстановлением по Клемменсену соответствующих алкил-(тимил-2)-кетонов (**III**), а последние — перегруппировкой Фриса сложных эфиров алкилтимола (J. Indian Chem. Soc., 1952, 29, 407). **I** получены кипячением 5—6 час. эквивалентных кол-в *о*-$ClC_6H_4CH_2Br$ с **II** и KOH в спирте по методу, описанному ранее (Tien-Chin Chen, Sumerford, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 4694). Приведены алкил в **III**, алкил в **I** — **II**, выход **II** в %, т. кип. **II** в °С/*мм*, выход **I** в %, т. кип. **I** в °С/*мм*: C_2H_5, C_3H_7, 54,9, 113/5, 60,6, 125/5; C_3H_7, C_4H_9, 54,3, 119/4, 59,5, 141/5; C_4H_9, C_5H_{11}, 55,3, 159/9, 63,2, 151/6; C_5H_{11}, C_6H_{13}, 57,2, 145/6, 56,2, 175/6; C_6H_{13}, C_7H_{15}, 67,6, 163,5, 56,2, 178/6; C_7H_{15}, C_8H_{17}, 63,2, 166/5, 54,2, 180,5; $C_{11}H_{23}$, $C_{12}H_{25}$, 60, 177/5, 52,8, 189/6; $C_{13}H_{27}$, $C_{14}H_{29}$, 62,4, 191/5, 57,7, 185/4. Инсектицидное действие **I** (1%-ный р-р в нефти) испытано на *Musca nebulo* в сравнении с ДДТ (1%-ный р-р), гексахлорциклогексаном (**IV**) (1%-ный р-р) и пиретрумом (0,01%-ный р-р). Приведены алкил в **I**, время в мин., LD_{50} и LD_{100}: C_6H_{13}, 62, 98; C_7H_{15}, 64, $>$ >120; $C_{12}H_{25}$, 51, 91; для сравнения: ДДТ, 6, 11; **IV**, 4, 7; пиретрум, 33 сек., 71 сек. **I** (алкил = C_3H_7, C_4H_9) не уничтожают за 60 мин., а **I** (алкил = C_5H_{11}, C_8H_{17} и $C_{14}H_{29}$) за 120 мин. Часть VI см. РЖХим, 1956, 50681.

Г. Крюкова

51199. Поиски новых инсектицидов. Часть VIII. Сен, Пармар (Search for new insecticides. Part VIII. Sen A. B., Parmar S. S.), J. Indian Chem. Soc., **1954, 31, № 2, 161—162** (англ.)

Получены *п*-хлорбензиловые эфиры 2-алкилкарвакролов (**I**) по методу, описанному в предыдущем сообщении (см. пред. реф.), из 2-алкилкарвакролов, полученных восстановлением по Клемменсену соответствующих *о*-оксикетонов (см. ссылку выше). Приведены алкил в **I**, выход **I** в %, т. кип. в °С/*мм*: C_3H_7 (**Ia**), 54,6, 142/10; C_4H_9 (**Iб**), 56,1, 154/8; C_5H_{11} (**Iв**), 68,6, 159/9; C_7H_{15} (**Iг**), 65,3, 149/6; C_8H_{17} (**Iд**), 52,2, 178/1. Инсектицидная активность **I** и 4-Br-2-$RCOC_6H_3OR'$ (**II**), где $R' = CH_2C_6H_4Cl$-*о* (**IIa**) и $R' = CH_2CH{=}CH_2$ (**IIб**), испытана против *Musca nebulo* в условиях, аналогичных описанным ранее (см. ссылку выше). Приведены в-во, время в мин., LD_{50} и LD_{100}: **Ia**, 43, >120; **Iв**, 66, >120; **Iд**, 40, 76; **IIa** ($R = CH_3$), 18, 38; **IIa** ($R = C_2H_5$), 32, 48; **IIa** ($R = C_5H_{11}$), 47, 78; **IIa** ($R = C_6H_{13}$), 59, >120; **IIб** ($R = CH_3$), 40, 85; **IIб** ($R = C_2H_5$), 53, 96; **IIб** ($R = C_3H_7$), 67, 116; **IIб** ($R = C_4H_9$), 27, 67; **IIб** ($R = C_6H_{13}$), 25, 45; **Iб**, **Iг**, **IIa** ($R = C_4H_9$) и **IIб** ($R = C_5H_{11}$) не уничтожают за 120 мин., а **IIa** ($R = C_3H_7$) за 60 мин.

Г. Крюкова

51200. Поиски новых инсектицидов. Часть IX. Сен, Сен-Гупта (Search for new insecticides. Part IX. Sen A. B., Sen Gupta A. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 2, 120—122 (англ.)

Конденсацией 7-оксикумарина (**I**), 4-метил-6-хлор-**I** (**II**) и 4-метил-6-R-**I** (**III**), везде **а** $R = C_2H_5$, **б** $R = C_3H_7$ и **в** $R = C_4H_9$, с $(C_2H_5O)_2P(S)Cl$ (**IV**), CH_2Cl-CH_2OH (**V**) и $POCl_3$ (**VI**) получены соответственно: 7-$(C_2H_5O)_2P(S)O$-производные **I** (**VII**), **II** (**VIII**) и **IIIa — в** (**IXa — в**); 7-(β-оксиэтилокси)-производные **I** (**X**), **II** (**XI**), **IIIa—в** (**XIIa—в**) и 7-$(HO)_2P(O)O$-производные **I** (**XIII**), **II** (**XIV**) и **IIIa—в** (**XVa—в**). **IV**, т. кип. 80°/10 *мм*, получен взаимодействием (5—10°) $PSCl_3$ в C_6H_6 с C_2H_5ONa, выход 50%. 1 моль Na-соли **I — III** кипятят 1 час с спирт. р-ром 1 моля **IV**, фильтрат упаривают в вакууме, экстрагируют толуолом **VII — IXa — в**. К 1 молю Na-соли **I — III** добавляют по каплям 1 моль **V**, выливают в воду, экстрагируют эфиром полученные **X — XII**; 1 моль **I — III** в C_6H_6 (или диоксане), 3 моля **VI** и 0,1 *г* Mg-стружки кипятят 3 часа, выливают в воду, отделяют полученные **XIII — XV**. Приведены в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, или т. пл. в °С (из сп.): **VII**, 55, 170/8; **VIII**, 56, 165/10; **IXa**, 65, 112/10; **IXб**, 55, 145/8; **IXв**, 56, 135/8; **X**, 65, 225; **XI**, 66, 200; **XIIa**, 50, 208; **XIIб**; 80, 175; **XIIв**, 65, 100; **XIII**, 90, 198; **XIV**, 80, 230; **XVa**, 80, 160; **XVб**, 75, 149; **XVв**, 60, 157.

Г. Крюкова

51201. Поиски новых инсектицидов. Часть X. Сен, Сен-Гупта (Search for new insecticides. Part X.

Sen A. B., Sen Gupta A. K.), J. Indian Chem. Soc., 1955, **32**, № 9, 619—621 (англ.)

Синтезированы производные ксантона (**I**) конденсацией по Ульману соответствующих 4-RC_6H_4OH (**II**) (везде **а** R = *трет*-C_4H_9, **б** R = *трет*-C_5H_{11}) или 5-CH_3-2-$C(CH_3)_3C_6H_3OH$ (**III**) с 5-R′-2-XC_6H_3COOH (**IV**) (где X = Cl или Br) с последующим замыканием цикла в полученных 4-$RC_6H_4OC_6H_3COOH$-2-R′-4 (**V**) или соответственно в 5-CH_3-2-$C(CH_3)_3C_6H_3OC_6H_3COOH$-2-R′-4 (**VI**), а также с применением р-ции Ненцкого из соответствующих 2-HO-5-RC_6H_3COOH (**VIIа, б**) и **IIа, б** или **III** (нагревание эквимолярных кол-в до 200° за 5 мин., затем 4 часа при 180° в присутствии $ZnCl_2$); **VIIа**, выход 64%, т. пл. 152° (из воды), и **VIIб**, выход 58%, т. пл. 132° (из воды), получены по Тиманну — Реймеру кипячением 10 час. соответствующих *n*-RC_6H_4OK с CCl_4 в присутствии Cu. **II** (или **III**) и **IV** (по 1 молю) кипятят 30 мин. с CH_3ONa (2 *экв* Na, 20 *мл* CH_3OH) и Cu-порошком, выпаривают досуха, нагревают до 140°, размельчают плав, экстрагируют водн. Na_2CO_3, разб. HCl выделяют из фильтрата **V** (или **VI**). Нагревают **V** (или **VI**) 1 час при ~100° с конц. H_2SO_4 (или $POCl_3$ в случае с **VI**), охлаждают, выливают в воду и полученные 2-R-7-R-**I** (**VIII**) или соответственно 1-CH_3-4-$C(CH_3)_3$-7-R-**I** (**IX**) кристаллизуют из спирта. Приведены R и R′ в **V**, т. пл. **V** в °C: $(CH_3)_3C$, H, 130, *трет*-C_5H_{11}, H, 135; $C(CH_3)_3$, NO_2, 129; *трет*-C_5H_{11}, NO_2, 135; $C(CH_3)_3$, NH_2, 150; *трет*-C_5H_{11}, NH_2, 149; $C(CH_3)_3$, CH_3O, 140; *трет*-C_5H_{11}, CH_3O, 145; приведены R′ в **VI** и т. пл. в °C: H, 140; NO_2, 138; NH_2, 143; OCH_3, 142. Приведены R и R′ в **VIII** (полученных по первому способу), выход в % и т. пл. в °C: $C(CH_3)_3$, H, 77, 110; *трет*-C_5H_{11}, H, 70, 125; $C(CH_3)_3$, NO_2, 85, 140; *трет*-C_5H_{11}, NO_2, 66, 130; $C(CH_3)_3$, NH_2, 55, 170; *трет*-C_5H_{11}, NH_2, 55, 173; $C(CH_3)_3$, CH_3O, 60, 180; *трет*-C_5H_{11}, CH_3O, 55, 156; **VIII** (получены по второму способу): $C(CH_3)_3$, $C(CH_3)_3$, 55, 182; $C(CH_3)_3$, *трет*-C_5H_{11}, 54, 175; *трет*-C_5H_{11}, $C(CH_3)_3$, 60, 190; *трет*-C_5H_{11}, *трет*-C_5H_{11}, 63, 192. Приведены R в **IX** (полученных по первому способу), выход в % и т. пл. в °C: H, 77,115; NO_2, 84, 155; NH_2, 63, 185; OCH_3, 54, 169; **IX** (получены по второму способу): $C(CH_3)_3$, 56, 187; *трет*-C_5H_{11}, 65, 200.

Г. Крюкова

51202. Бромирование β-фенилглутаровой кислоты. Смит, Кадаба (Bromination of β-phenylglutaric acid. Smith Walter T., Jr, Kadaba Pankaja), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 6, 704 (англ.)

При бромировании β-фенилглутаровой к-ты (**I**) единственным продуктом р-ции является β-(*n*-бромфенил)-глутаровая к-та (**II**) (выход 60—65%, который не изменяется при проведении р-ции в УФ-свете), даже в присутствии PCl_3, облегчающего вступление Br_2 в α-положение; в последнем случае выход **II** всего 18%. Предположено, что р-ция протекает по ионному механизму с образованием промежуточного комплекса $ArHBr^+Br^-$ (ср. Buckles, J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 2494). К 5 *г* **I** добавляли 5,7 *г* Br_2, через 7—8 час. промывали холодной водой и перекристаллизовывали **II** из ацетона, т. пл. 177—178°; **II** идентифицирована окислением $KMnO_4$ в *n*-BrC_6H_4-COOH.

Г. Крюкова

51203. Реакция Реформатского. Сообщение IV. Конденсация бензальдегида и метилового эфира γ-бром-β-метилкротоновой кислоты. Канонника, Пелиццони (Reazioni di Reformatzky. Nota IV. Su la condensazione tra benzaldeide e γ-bromo-β-metilcrotonato di metile. Canonica L., Pelizzoni F.), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1954, **87**, № 2, 356—364 (итал.)

Конденсация бензальдегида (**I**) с метиловым эфиром γ-бром-β-метилкротоновой к-ты (**II**) в C_6H_5 по Реформатскому приводит к метиловым эфирам изомерных β-стирилкротоновых к-т (Fuson, Southwich, J. Amer. Chem. Soc., 1944, 66, 679). Каталитич. гидрирование β-стирилкротоновой к-ты с т. пл. 158,5—159,5° и β-стирилкротоновой к-ты с т. пл. 156,5—157,5° (полученных после омыления эфиров) в CH_3OH в присутствии 5%-ного Pd/C при обычной т-ре и давлении приводит к одной и той же β-метил-δ-фенилвалериановой к-те (**III**), строение которой подтверждено встречным синтезом. При проведении р-ции Реформатского между **I** и **II** в эфире наблюдается «аномальная» р-ция и образуется метиловый эфир α-изопропенил-β-окси-β-фенилпропионовой к-ты (**IV**); строение **IV** подтверждено гидрированием (5-ный Pd/C, обычная т-ра и давление) **IV** до метилового эфира α-изопропил-β-окси-β-фенилпропионовой к-ты (**V**), и дегидратацией **V** ($SOCl_2$, пиридин, 50°; 90 мин.) до метилового эфира α-изопропилкоричной к-ты, а также действием 5%-ного метанольного NaOH при обычной т-ре (40 час.) на **IV** с расщеплением до **I** и метилового эфира β-метиленмасляной к-ты, что типично для в-в, аналогичных по структуре **IV**. К 7,2 *г* Zn в 15 *мл* безводн. C_6H_6 + кристаллик йода добавляют 14 *г* бензилацетона и 15,5 *г* этилового эфира бромуксусной к-ты в 20 *мл* C_6H_6 за 2 часа, кипятят 1 час, выливают в 10%-ную H_2SO_4, извлекают эфиром, разгонкой выделяют 10,4 *г* β-окси-β-метил-δ-фенилвалериановой к-ты (**VI**), т. кип. 124°/2,1 *мм*, $n^{20}D$ 1,5060, d_4^{15} 1,048. 2,83 *г* **VI** омыляют при обычной т-ре (48 час.) 30 *мл* 10%-ного метанольного NaOH, упаривают, добавляют воды, промывают эфиром, подкисляют, получают β-окси-β-метил-δ-фенилвалериановую к-ту (**VII**), т. пл. 85° (из бзл.). 530 *мг* **VII** нагревают 1 час при 120° с 2,5 *г* 70%-ной HJ и 10 *мг* красного P, выливают в избыток 3%-ного NaOH, промывают эфиром, подкисляют и получают **III**, идентифицирована в виде анилида. К 9,7 *г* Zn в 50 *мл* безводн. эфира за 5 час. при нагревании добавляют 26 *г* **II** и 14,3 *г* **I**, нагревают, выливают в 10%-ную H_2SO_4 со льдом, фракционной разгонкой выделяют 2,31 *г* **IV**, фракция с т. кип. 113—148°/1,5 *мм*, т. пл. 71—72° (из бзл.-петр. эф., 1 : 10), фракция с т. кип. 152—157°/1,5 *мм* и фракция с т. кип. 146—148°/1,5 *мм* представляют собой метиловые эфиры низкоплавкой и высокоплавкой β-стирилкротоновой к-ты. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 51156.

Л. Яновская

51204. О реакциях α-кетонитрилов. Сообщение III. О присоединении α-кетонитрилов к соединениям с двойной C=N-связью. Дорнов, Люпферт (Über die Anlagerung von α-Ketonitrilen an Verbindungen mit C=N-Doppelbindung (Über Umsetzungen von α-Ketonitrilen, III. Mitteilung). Dornow Alfred, Lüpfert Siegfried), Chem. Ber., 1956, **89**, № 12, 2718—2722 (нем.)

Бензоилцианид (**I**) подобно HCN присоединяется в эфирном р-ре к двойной C=N-связи иминов, шиффовых оснований и некоторых гидразонов; этим путем из **I** и бензофенон-(**IIа**), пропиофенон- или флуоренон-(**IIб**)-иминов получены соответственно α-бензоиламинодифенилацетонитрил (**III**), α-бензоиламино-α-фенилбутиронитрил (**IV**) и 9-бензоиламино-9-цианофлуорен (**V**); из β-аминокротонового эфира — эфир β-бензоиламино-β-цианомасляной к-ты (**VI**); из бензальанилина (**IIв**), бензальбутиламина или циклогексилиденциклогексиламина — α-(N-бензоиланилино)-(**VII**) и (N-*н*-бутил-N-бензоиламино)-(**VIII**)-фенилацетонитрилы и 1-(N-циклогексил-N-бензоиламино)-1-цианоциклогексан (**IX**); из фенилгидразона ацетона — нитрил-α-(α-бензоил-β-фенилгидразино)-изомасляной к-ты (**X**). Аналогичной р-цией **I** с **IIа** или **IIб** в бензольном р-ре получены α-аминодифенилацетонитрил (**XI**), выход 82%, т. пл. 104° (из C_4H_9OH), и 9-амино-9-цианфлуорен, выход 75%, т. пл. 95°.

III синтезирован также кипячением 2 часа I с XI в диоксане и гидролизован 40%-ной H_2SO_4 (8 час., 130—140°) в α-аминодифенилуксусную к-ту, выход 65%, т. пл. 245°, превращенную диазометодом в бензиловую к-ту, выход 55%, т. пл. 150°. От р-ра 0,01 моля I и 0,01 моля IIа в 10 *мл* эфира медленно испаряют эфир и получают III, выход 97%, т. пл. 199° (из C_4H_9OH). Эфирный р-р 0,01 моля IIб и 0,01 моля I оставляют на 2 дня при 20°, отгоняют эфир и получают V, выход 22,3%, т. пл. 227° (из C_4H_9OH); аналогично получают (указано в-во, выход в % и т. пл. в °С): **IV**, 23, 183 (из C_4H_9OH); **VI**, 19, 196 (из C_4H_9OH); **IX**, 69, 189 (из CH_3OH), и **X**, 65, 168. 0,01 моля IIв, 0,01 моля I и 10 капель 10%-ного бензольного р-ра $N(CH_3)_3$ в эфире оставляют на 12 час. и получают **VII**, выход 47%, т. пл. 167° (из CH_3OH); так же получают **VIII**, выход 83%, т. пл. 99°. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 12775. Д. Витковский

51205. Ацилирование нитрилов сложными эфирами в присутствии амида натрия в жидком аммиаке с образованием β-кетонитрилов. Об образовании амидинов. Иби, Хаусер (Acylations of nitriles with esters by sodium amide in liquid ammonia to form β-ketonitriles. Consideration of amidine formation. Eby Charles J., Hauser Charles R.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 723—725 (англ.)

В продолжение прежней работы (Levine R., Hauser C. R., J. Amer. Chem. Soc., 1946, 68, 760) по ацилированию нитрилов (НТ) сложными эфирами (СЭ) в присутствии $NaNH_2$ (**I**) в жидком NH_3 (**II**) с образованием RCOCHR′CN (**III**) исследована р-ция 2 *экв* НТ и I на 1 *экв* СЭ; лучшие выходы III получают при быстром прибавлении СЭ в эфире к смеси НТ и II (5 мин.); при увеличении времени до 30—40 мин. выход III резко понижается; применение CH_3ONa или C_2H_5ONa вместо I ухудшает выход III и увеличивает время прохождения р-ции. НТ, имеющие один атом Н в α-положении, могут реагировать с I с образованием амидинов. $(CH_3)_2CHCN$ (**IV**) после обработки $NaNH_2$ с C_6H_5COCl дает $(CH_3)_2CHC(=NH)NHCOC_6H_5$. 0,5 моля НТ в равном объеме эфира за 5 мин. прибавляют к 0,5 моля I в 600 *мл* II, через 5 мин. прибавляют за 5 мин. 0,25 моля $RCOOCH_3$ в равном объеме эфира и размешивают 1 час, отгоняют II (∼за 10 мин.), прибавляя эфир до объема 500 *мл*, выливают в 500 *г* битого льда, фильтруют, осадок промывают ледяной водой, из водн. р-ра 6 н. HCl выделяют III, который или экстрагируют эфиром или отфильтровывают и перекристаллизовывают; эфирный экстракт промывают насыщ. $NaHCO_3$, остаток после удаления р-рителя перекристаллизовывают или перегоняют, получают III (перечисляются R, R′, выход в %, т. пл. в °С или т. кип. в °С/*мм*): C_2H_5, H, 75 (неочищ.; часть при перегонке полимеризуется), 97—98/12; C_6H_5, H, 94, 81—82 (из эф.); *м*-ClC_6H_4, H, 84, 79,5—80,5; *n*-$CH_3OC_6H_4$, H, 84, 131—132,5 (из CH_3OH или из CH_3OH + вода); CH_3 [применяют этилацетат (**V**)], CH_3, 63, 89—90,5/30 ($n^{25}D$ 1,4215); C_2H_5, CH_3, 78, 90—92/20 (76—77/10; $n^{25}D$ 1,4250); C_6H_5, CH_3, 93, 128—130/3,1; C_5H_4N (применяют этиловый эфир никотиновой к-ты), CH_3, 54, 126—127/0,75 ($n^{25}D$ 1,5512); C_6H_5, C_3H_7, 78, 149—149,5/4 (152/4,5; $n^{25}D$ 1,5255); *м*-ClC_6H_4, C_3H_7, 70, 162—163/3 ($n^{25}D$ 1,5381); CH_3 (применяют V), C_6H_5, 70, 87—89 (из CH_3OH или из CH_3OH и воды); C_2H_5, C_6H_5, 74, 70,5—72; C_6H_5, C_6H_5, 70, 94—95 (из CH_3OH или из CH_3OH и воды). 0,5 моля I в II обрабатывают IV и прибавляют 0,25 моля $C_6H_5COOCH_3$ (**VI**), получают 49% **IV**, 8% **VI** и 39% $C_6H_5CONH_2$. Если смесь размешивать в эфире 2 дня, получают $(CH_3)_2CHC(NH_2)=NH$ (**VII**), выход 24%, т. кип. 105—107°/20 *мм* и 93—94°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4800. 1,72 *г* VII и 10 *мл* воды взбалтывают 1 день при ∼20°, удаляют р-ритель в вакууме, получают $(CH_3)_2CHCONH_2$, выход 78%, т. пл. 129—131°. К 0,5 моля I в II прибавляют 0,5 моля **IV**, через 10 мин. **II** заменяют эфиром, кипятят 20 мин., пропуская N_2, за 15 мин. прибавляют 0,5 моля C_6H_5COCl в равном объеме эфира; через ∼12 час. выливают в 500 *мл* 1,1 н. HCl (0°) и экстрагируют эфиром; из водн. слоя через ∼ 12 час. получают $C_6H_5CONHCOCH(CH_3)_2$ (**VIII**), выход 50%, т. пл. 154—155,5°. 4,75 *г* **VIII** кипятят 30 мин. с 60 *мл* 6 н. HCl, получают 87% C_6H_5COOH. 4,75 *г* **VIII** и 75 *г* полифосфорной к-ты нагревают 30 мин. при ∼100°, затем 30 мин. размешивают со льдом, после нейтр-ции $NaHCO_3$ получают 60% $C_6H_5CONH_2$. В. Скородумов

51206. Синтез высших жирных кислот. II. Синтез α,ω-диарилжирных кислот. Оура, Хасэ, Хонда (高級脂肪酸類の合成研究.第2報. α,ω-ジアリル脂肪酸類の合成 · 大浦彥吉，長谷純一，本田和雄），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 9, 1071—1074 (японск.; рез. англ.)

Получены 2,14-дифенилмиристиновая (**I**), 2,16-дифенилпальмитиновая (**II**), 2,18-дифенилстеариновая (**III**), 16-(*n*-толил)-2-фенилпальмитиновая (**IV**) и 18-(*n*-толил)-2-фенилстеариновая (**V**) к-ты. 12,3 *г* $C_6H_5(CH_2)_2CO(CH_2)_2COOC_2H_5$ гидрируют в абс. спирте в присутствии скелетного Ni и 4 *г* CuO-$CuCrO_4$ при 250° и 90 *ат*, получают 12-фенилдодеканол (**VI**), выход 41%, т. пл. 38—40° (из CH_3OH). 4,2 *г* **VI** нагревают с 2,3 *г* J_2 и 0,2 *г* красного Р при 100° 2 часа, извлекают эфиром, фильтруют через Al_2O_3, разгонкой выделяют 12-фенилдодецилйодид (**VII**), выход 92%, т. кип. 200—204°/2 *мм*. К 0,2 *г* Na в 50 *мл* безводн. C_6H_6 добавляют 2,8 *г* $C_6H_5CH(COOC_2H_5)_2$ (**VIII**), затем 3 *г* **VII**, перемешивают 30 час., полученный диэтиловый эфир 2-фенил-12-фенилдодецилмалоновой к-ты омыляют спирт. КОН и к-ту декарбоксилируют нагреванием при 150—160°, получают **I**, т. кип. 205°/0,001 *мм*, т. пл. 41—43°. Из 10-оксо-24-фенилтетрадекановой к-ты (**IX**) получают этиловый эфир **IX** (**X**), т. пл. 25—26°. Из 8 *г* **X** аналогично **VI** получен $C_6H_5(CH_2)_{14}OH$ (**XI**), выход 82%, т. пл. 49,5—51° (из сп.). 0,5 *г* **IX** нагревают с 0,2 *г* КОН, 1,7 *мл* 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$, 10 *мл* диэтиленгликоля 3 часа при 145—150°, затем повышают т-ру до 185—190°, отгоняют воду и избыток $N_2H_4 \cdot H_2O$, добавляют 1,7 *г* КОН, нагревают 1 час при 185°, 3 часа при 220°, добавляют кипящую воду, подкисляют HCl, получают $C_6H_5(CH_2)_{13}COOH$, выход 84%, т. пл. 68,5—69° (из сп.), этиловый эфир этой к-ты восстанавливают эфирным $LiAlH_4$ (в аппарате Сокслета), получают **XI**, выход 96%. Из **XI** получен $C_6H_5(CH_2)_{14}J$, выход 87%, т. кип. 200°/0,5 *мм*, а из него и **VIII** аналогично **I** (120°, 5 час.) через диэтиловый эфир 2-фенил-14-фенилтетрадецилмалоновой к-ты, выход 53%, т. кип. 240°/0,4 *мм*, получена **II**, выход 90%, т. кип. 238°/0,0025 *мм*. Из $C_6H_5(CH_2)_4Br$ и $C_2H_5OCO(CH_2)_n$ COCl (**XII**), $n = 10$ (**XIIа**), с выходом 32% получен $C_6H_5(CH_2)_4CO(CH_2)_{10}COOC_2H_5$ (**XIII**, **XIIIа** — к-та), т. кип. 200—203°/0,005 *мм*, т. пл. 37,5—38° (из сп.); из **XIII** получен $C_6H_5(CH_2)_{16}OH$ (**XIV**), выход 66%, т. пл. 58—61° (из CH_3OH); **XIV** получен также из **XIIIа**, т. пл. 77—78° (из сп.), через $C_6H_5(CH_2)_{15}COOH$, т. пл. 73,8—74,8°, восстановлением этилового эфира последней, выход 84%. Из **XIV** получен 16-фенилгексадецилйодид, выход 94%, т. кип. 230—235°/0,4 *мм*, а из него через диэтиловый эфир 2-фенил-16-фенилгексадецилмалоновой к-ты, выход 43%, т. кип. 255—260°/0,4 *мм*, получена **III**, выход 62%, т. кип. 260—262°/0,008 *мм*, т. пл. 31—32°. Из *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_4Br$ (**XV**) и **XII**, $n = 8$, получен *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_4CO(CH_2)_8COOC_2H_5$, выход 66,5%, т. кип. 196°/0,003 *мм*, т. пл. 28—28,3° (из сп.), из него приготовлен *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_{14}OH$, выход 67%, т. кип. 192°/0,001 *мм*, который превращен в *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_{14}J$,

выход 65%, т. кип. 211—213°/4,5 *мм*, последний обычным способом переведен в **IV**, выход 16%, т. кип. 225°/0,001 *мм*. Из **XV** и **XIIa** получен *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_4$-$CO(CH_2)_{10}COOC_2H_5$ (**XVI** — к-та), выход 30%, т. кип. 200—208°/0,003 *мм*, т. пл. 41,5—42° (из сп.); из него получен *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_{16}OH$ (**XVII**), выход 90%, т. пл. 62° (из CH_3OH). **XVII** получен также из **XVI**, т. пл. 88,5—89° (из сп.), через *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_{15}COOH$, т. пл. 69—71° (из сп.), и ее этиловый эфир, т. пл. 31—32,5°. Из **XVII** получен *n*-$CH_3C_6H_4(CH_2)_{16}J$, выход 70%, т. кип. 240—245°/0,5 *мм*; а из него через диэтиловый эфир 2-фенил-16-*n*-толилгексадецилмалоновой к-ты, выход 63%, т. кип. 280—287°/0,5 *мм*, получена **V**, выход 56,5%, т. кип. 253—255°/0,002 *мм*, т. пл. 32—33,5°. Л. Яновская

51207. О превращениях орто- и пара-нитротолуолов в щелочной среде. Щукина М. Н., Предводителева Г. С., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 2, 230—233

Показано, что при действии щелочи и S на *o*-нитротолуол (**I**), в условиях образования *n*-аминобензальдегида (**II**) из *n*-нитротолуола (**III**), получаются *o*-аминобензальдегид (**IV**), выход 14%, и *o*-толуидин; в случае же, когда р-р S в щелочи прибавляют после кипячения **I** с 20%-ным водно-спиртовым р-ром щелочи, получен с 15%-ным выходом 2-индазилбензиловый спирт; промежуточными продуктами в этих р-циях являются, по-видимому, соединения нитронного типа, так как при действии S и щелочи из антранила получены **IV** и антраниловая к-та; из фенил-N-фенилнитрона — бензальанилин, а из *n*-нитрофенил-N-*n*-толилнитрона — *n*-толуидин и аморфный ангидрополимер **IV**, сходный по свойствам с аморфным в-вом (**V**), образующимся помимо **II** при аналогичной р-ции **III**. ИК-спектр **V** в отличие от ИК-спектров N-метилнитрона и N-оксидов пиридина и триметиламина не имеет полос поглощения в областях 1185—1250 и 920—950 $см^{-1}$, но очень близок к ИК-спектру полиамида, полученного длительным нагреванием *n*-аминобензойной к-ты с $SOCl_2$; предположено, что **IV** является продуктом бекмановской перегруппировки первоначально образующегося нитрона. Д. Витковский

51208. Получение паранитроацетофенона из этилбензола. Кочергин П. М., Мед. пром-сть СССР, 1956, № 4, 7—8

n-Нитроацетофенон (**I**), полупродукт при синтезе синтомицина, получен по схеме: $C_6H_5C_2H_5$ (**II**) → *n*-$NO_2C_6H_4C_2H_5$ (**III**) → **I**. Нитрование **II** проводили смесью 22,3% HNO_3, 65,60% H_2SO_4 и 12,1% воды при 25—40°; полученную смесь мононитроэтилбензолов (97—99%) фракционировали на колонке при 10—20 *мм*, получено 42,7—43,5% *o*-$NO_2C_6H_4C_2H_5$, 44,7—46,2% **III** и 10,3—12,6% смеси *o*-, *м*- и *n*-изомеров. Окисление **III** проводили при 60—62° за 14—17 час. $KMnO_4$ (25%-ный избыток, постепенно добавляют через час равные порции) в пределах pH 3—7 в воде (5—7 ч. на 1 ч. **III**) в присутствии буфера $Al_2(SO_4)_3$ или других солей сильных к-т и слабых оснований (75% от вычисленного на $KMnO_4$). В отсутствие буфера идет преимущественно образование *n*-$NO_2C_6H_4$-$COOH$ (**IV**). **I** отфильтровывают горячим или экстрагируют дихлорэтаном, выход 52,5—54,7%, побочно получают 1,6—3,2% **IV**. Г. Крюкова

51209. Изучение новой методики синтеза ароматических нитросоединений путем окисления азотсодержащих ароматических соединений. Косугэ, Миясита (含室素異項環化合物の過酸化水素 酸化によるニトロ化合物の合成 . 小菅貞二,宮 下修一), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо. Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ, 1953, 3, 69—70 (японск.)

В продолжение прошлой работы по превращению ациламинопроизводных ароматич. соединений путем окисления 30%-ной H_2O_2 в ароматич. нитросоединения (Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1952, 2, 10—29) изучено окисление в тех же условиях хинолина (**I**) и 6-нитрохинолина (**II**). Из **I** при этом получено 6,4% 2-$NO_2C_6H_4COOH$, одновременно за счет разрушения пиридинового кольца выделилось 42,6% NH_3; из **II** получено 23,1% 3,5-$(NO_2)_2C_6H_3COOH$ и выделилось 33,3% NH_3. Приведена предполагаемая схема р-ции. Л. Яновская

51210. Нитрование ацето-*м*-толуидида. Субба-Рао, Ратнам (Nitration of acet-*m*-toluidide. Subba Rao N. V., Ratnam C. V.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (**B—C**) **15**, № 7, B410—B411 (англ.)

Нитрованием (1 час) 25 *г* ацето-*м*-толуидида (**I**) смесью HNO_3 (*d* 1,45) (68,9 *мл*), конц. H_2SO_4 (76,2 *мл*) и CH_3COOH (100 *мл*) с последующей обработкой по ранее описанной методике (McGookin A., Swift S. R., J. Soc. Chem. Ind. London, 1939, 58, 152T), получено 27 *г* смеси 4- и 6-нитроацето-*м*-толуидидов (**II**, **III**); многократной экстракцией холодным петр. эфиром отделен нерастворимый **III**, выход 17,6 *г*, т. пл. 103—104° (из сп.); после отгонки р-рителя получено 7 *г* **II**, т. пл. 85° (из петр. эф.). Гидролиз **II** и **III** (4 часа нагреванием с разб. H_2SO_4; 1 : 1) дал соответственно 4- и 6-нитро-*м*-толуидин с т. пл. 110—112° и 136—138°. При нитровании 12,1 *г* **I** по методу (Green H., Day A. R., J. Amer. Chem. Soc., 1942, 64, 1167) с последующей фракционной экстракцией петр. эфиром полученной смеси изомеров (8 *г*) было выделено 4,6 *г* **II**, 3,4 *г* **III** и 2-нитроацето-*м*-толуидид, т. пл. 126°, гидролизом которого получен 2-нитро-*м*-толуидин, т. пл. 108—110°. Г. Крюкова

51211. Химическое и фармакологическое изучение веществ противоместноанестезирующего действия. III. Синтез и фармакологическое действие β-диаллиламиноэтилового эфира *n*-аминобензойной кислоты. Каку, Касэ, Сакума. IV. Химическое и фармакологическое исследование N′,N′-диэтил- и N′-этил-*n*-аминобензолсульфамида. Каку, Касэ, Исикава (抗局所麻醉藥の化學的及び藥理學的研究. 第3報 • β-Diallylaminoethyl-*p*-aminobenzodte の合成と藥理作用. 加來天民; 加瀬佳年, 佐間忠行. 第4報 N[1], N[1]-diethyl 及び N[1]-ethyl-*p*-aminobenzenesulfonamiole の化學的及び藥理學的研究. 加來天民. 加瀬佳年, 石川眞嘉) 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 7, 732—734; № 8, 824—827 (японск.; рез. (англ.)

III. Синтезирован *n*-$NH_2C_6H_4COOCH_2CH_2N(CH_2CH{=}{=}CH_2)_2$ (**I**), который значительно менее токсичен, чем прокаин (**II**) и кокаин (**III**). LD_{50} для **I** при подкожном введении мышам равна 21,8 *мг* на 10 *г*. Токсич. симптомы **I** такие же, как и у **II**. Не обнаружено антагонизма между **I** и **II**, местноанестезирующее действие **I** в 2 раза сильнее **II** и в 2 раза слабее **III** при поверхностной и инфильтрационной анестезии. По вредному действию на органы дыхания, кровяное давление и на сердце **I** в 2—3 раза уступает **II**. В конц. р-рах **I** вызывает сужение сосудов, в разб. р-рах — их расширение, прибавление эпинефрина всегда вызывает сужение сосудов. Водн. р-ры **I** не изменяются при стерилизации при высокой т-ре. Нагревают 93 *г* *n*-$NO_2C_6H_4COCl$ (**IV**) и 45 *г* $ClCH_2CH_2OH$ до прекращения выделения HCl, получен *n*-$NO_2C_6H_4COOCH_2CH_2Cl$ (**V**), выход 91%, т. пл. 56° (из разб. сп.). Восстановлением 30 *г* **V** спирт. HCl и 120 *г* $SnCl_2$ при < 40° получено 13 *г* *n*-$NH_2C_6H_4$-$COOCH_2CH_2Cl$ (**VI**), т. пл. 87° (из сп.). Нагревают 4 *г* **VI** и 3 *г* диаллиламина 10 час. при 100°, выход **I** 74,8%, т. кип. 218—220°/9 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 200—201° (разл.); монохлоргидрат, т. пл. 156—159°. **К 7 *г* IV в C_6H_6 прибавляют 5 *г* $(CH_2{=}CHCH_2)_2NCH_2$-CH_2OH в C_6H_6 и 1,6 *г* KOH, встряхивают 20 мин., вы-**

ход n-$NO_2C_6H_4COQCH_2CH_2N(CH_2CH=CH_2)_2$ 90,3%, восстановление которого Fe и CH_3COOH в спирте (2 часа, 50—60°), приводит к **I**, выход 72,3%.

IV. Синтезирован n-$NH_2C_6H_4SO_2NHC_2H_5$ (**I**) и n-$NH_2C_6H_4SO_2N(C_2H_5)_2$ (**II**). LD_{50} для **II** при подкожном введении мышам 5,5 *мг* на 10 *г*, per os 31,3± ± 3,29 *мг* на 10 *г*; LD_{50} **I** при подкожном введении хлоргидрата 5,1 *мг* на 10 *г*. Общее действие **I — II** на мышей выражается в прекращении автоматич. движений тканей и органов, в дрожании и в параличе дыхания. К 24 *г* n-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NH_2$ в 300 *мл* 3%-ного NaOH при 10° прибавляют 40 *г* $(C_2H_5)_2SO_4$, выделен наряду с небольшим кол-вом n-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHC_2H_5$ (**III**), т. пл. 155°, n-$CH_3CONHC_6H_4SO_2N(C_2H_5)_2$ (**IV**), т. пл. 82°. Обработкой **III — IV** HCl (к-той) получены соответственно хлоргидраты **I**, т. пл. 226° (разл.), и **II**, т. пл. 130—132°, из которых выделены **I**, т. пл. 107°, и **II**, т. пл. 105°. Приведены кривые УФ-спектров **I — IV**. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 42934. Я. Комиссаров

51212. О новом методе получения *п*-аминокоричной кислоты. Каррол л, Нобле (A note on a new method of preparation of *p*-aminocinnamic acid. Carroll James J., Nobles W. Lewis), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient. Ed., 1957, **46**, № 1, 72-73 (англ.)

К 0,5 моля n-$CH_3CONHC_6H_4CHO$, 1 молю $CH_2(COOH)_2$ и 400 *мл* C_5H_5N прибавляют 5 *мл* NC_5H_{11}, за 2 часа нагревают до 85° и выдерживают при 85° 5 час. или до прекращения выделения CO_2, охлаждают до 25°, подкисляют конц. HCl, осадок промывают лед. CH_3COOH, получают n-$CH_3CONHC_6H_4CH=CHCOOH$ (**I**), выход 92%, т. пл. 260—262°. 0,46 моля **I** и 1,5 *л* 15%-ного NaOH 1 час нагревают до 85° и выдерживают при 85° 3 часа, охлаждают до 25°, доводят лед. CH_3COOH до pH 5, получают n-$NH_2C_6H_4CH=CHCOOH$, выход 92%, т. пл. 173—175° (разл.; из воды и водн. сп.). В. Скородумов

51213. Новые карбаматы, обладающие местноанестезирующим действием. Сообщение II. Производные *п*-аминофенола и *о*-аминофенола. Шабрие, Наже, Джудичелли (Nouveaux carbamates doués d'activité anesthésique locale. 2-e mémoire: Dérivés du *p*-aminophénol et de l'*o*-aminophénol. Chabrier Pierre, Najer Henry, Giudicelli René), Bull. Soc. chim. France, 1955, № 10, **1353—1362 (франц.)**

В продолжение работ по поискам новых лекарственных препаратов местноанестезирующего действия **(МАД)** (см. сообщение I РЖХим, 1957, 34339), получен ряд производных n- (**I**) и o-$NH_2C_6H_4OH$ (**II**), имеющих общую ф-лу n-(или o-)$ROOCNHC_6H_4O(CH_2)_nR'\cdot HCl$ (**III**), где R=алкил или аралкил, $R'=N(C_2H_5)_2$, NC_4H_8O или NC_5H_{10}, $n = 2$ или 3. Предлагаются два пути синтеза **III**; путь а: $2NH_2C_6H_4OH + ClCOOR \rightarrow$ $\rightarrow$ (**IV**) $\rightarrow ROOCNHC_6H_4OH$ (**V**); $Cl(CH_2)_2R'$ (**VI**) + **V** $\rightarrow$ $\rightarrow ROOCNHC_6H_4O(CH_2)_nR'$ (**VII**) $\rightarrow$ **III**; путь б: $NO_2C_6H_4OH$ + **VI** $\rightarrow NO_2C_6H_4O(CH_2)_nR'$ (**VIII**) $\rightarrow NH_2C_6H_4O(CH_2)_nR$ (**IX**); **IV** + **IX** $\rightarrow$ **III**. Получен также ряд карбаматов общей ф-лы $ROOCNHC_6H_4N(CH_3)_2\cdot HCl$ (**X**) (где R = алкил) действием **VI** на водн. р-р 4-$NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$ (**XI**). Способом а получают **III**, $R' = N(C_2H_5)_2$, $n = 2$ (перечисляются положение заместителей, R, выход в %, т. пл. в °С): n-, C_2H_5, 68, 151—152; o-, C_2H_5, 71, 152; n-, C_3H_7, 71, 154—155; n-, C_4H_9, 70, 162—163, o-, C_4H_9, 47, 122; n-, *изо*-C_4H_9, 58, 155; n-, C_5H_{11}, 68, 146; n-, C_6H_{13}, 78, 148; o-, C_6H_{13}, 55, 70; n-, C_7H_{15}, 55, 132; n-, C_8H_{17}, 81, 135; n-, $C_{10}H_{21}$, 53, 110; n-, $C_{14}H_{29}$, 64, 117; n-, $C_6H_5CH_2$, 85, 196; o-, $C_6H_5CH_2$, 39, 120; $C_6H_5(CH_2)_2$, 56, 123. Следующие **III** получают **аналогично (перечисляются положение заместителей, R, R', число *n*, путь получения, выход в %, т. пл.** в °С): n-, CH_3, NC_4H_8O, 2, б, 70, 225; n-, C_2H_5, NC_4H_8O, 2, а, 64, 174; o-, C_2H_5, NC_4H_8O, 2, а, 93, 222; n-, C_3H_7, NC_4H_8O, 2, а, —, 178; n-, C_4H_9, NC_4H_8O, 2, а, 78, 146; o-, C_4H_9, NC_4H_8O, 2, а, 94, 158; n-, *изо*-C_4H_9, NC_4H_8O, 2, а, 69, 175; n-, C_5H_{11}, NC_4H_8O, 2, а, 86, 145; n-, C_6H_{13}, NC_4H_8O, 2, а, 76, 147; o-, C_6H_{13}, NC_4H_8O, 2, а, 96, 116; n-, C_7H_{15}, NC_4H_8O (**IIIa**), 2, б, 75, 153; o-, C_7H_{15}, NC_4H_8O, 2, а, 82, 128; n-, C_8H_{17}, NC_4H_8O, 2, а, 77, 155; o-, C_8H_{17}, NC_4H_8O, 2, а, 78, 137; n-, $C_{10}H_{21}$, NC_4H_8O, 2, а, 29, 159; n-, $C_6H_5CH_2$, NC_4H_8O, 2, а, 63, 190; o-, $C_6H_5CH_2$, NC_4H_8O, 2, а, 78, 188; n-, C_2H_5, NC_4H_8O, 3, а, 58, 220; n-, C_3H_7, NC_4H_8O, 3, а, —, 219; n-, C_4H_9, NC_4H_8O, 3, а, 82, 204; n-, C_5H_{11}, NC_4H_8O, 3, а, 52, 190; n-, C_6H_{13}, NC_4H_8O, 3, а, 54, 186; n-, C_7H_{15}, NC_4H_8O, 3, а, 45, 180; n-, $C_6H_5CH_2$, NC_4H_8O, 3, а, 39, 222; n-, C_2H_5, NC_5H_{10}, 2, а, 65, 182; o-, C_2H_5, NC_5H_{10}, 2, а, 95, 182; n-, C_4H_9, NC_5H_{10}, 2, а, 47, 146—147; o-, C_4H_9, NC_5H_{10}, 2, а, 94, 145; n-, C_5H_{11}, NC_5H_{10}, 2, а, 47, 144; n-, C_6H_{13}, NC_5H_{10}, 2, а, 46, 160; o-, C_6H_{13}, NC_5H_{10}, 2, а, 17, 121; n-, C_7H_{15}, NC_5H_{10}, 2, а, 58, 157; o-, C_7H_{15}, NC_5H_{10}, 2, а, 60, 111; n-, C_8H_{17}, NC_5H_{10}, 2, а, 56, 159; o-, C_8H_{17}, NC_5H_{10}, 2, а, 58, 106; n-, $C_{10}H_{21}$, NC_5H_{10}, 2, а, 82, 143; n-, $C_{14}H_{29}$, NC_5H_{10}, 2, а, 69, 144; n-, $C_6H_5CH_2$, NC_5H_{10}, 2, а, 73, 182; o-, $C_6H_5CH_2$, NC_5H_{10}, 2, а, 85, 190; n-, $C_6H_5(CH_2)_2$, NC_5H_{10}, 2, а, 49, 178. К 0,2 моля **I** в 300 *мл* безводн. ацетона прибавляют 0,1 моля **IV** ($R = C_6H_{13}$), кипятят 1 час, отделяют **I** · HCl, отгоняют р-ритель, остаток растирают с 50 *мл* 10%-ной HCl, получают n-замещ. **V** ($R = C_6H_{13}$) (**Va**), выход 97%, т. пл. 118° (из 50%-ного сп.). К 0,2 моля **II** в 300 *мл* безводн. ацетона прибавляют 0,1 моля **IV** ($R = C_8H_{17}$), кипятят 1 час, отгоняют р-ритель, маслянистый остаток растирают с 100 *мл* 10%-ной HCl, после охлаждения получают o-замещ. **V** ($R = C_8H_{17}$), выход 82%, т. пл. 59° (из сп.). Аналогично получают n-замещ. **V** (перечисляются R, выход в %, т. пл. в °С (из водн. сп.)): CH_3, —, 118; C_2H_5, 97, 127; C_3H_7, 84, 104; C_4H_9, 98, 108; *изо*-C_4H_9, 84, 119; C_5H_{11}, 82, 110; C_7H_{15}, 93, 115; C_8H_{17}, 83, 117; $C_{10}H_{21}$, 86, 122; $C_{14}H_{29}$, 51, 124; $C_6H_5CH_2$, 84, 160; $C_6H_5(CH_2)_2$, 95, 156; а также o-замещ. **V** (перечисляются те же показатели): C_2H_5, 92, 88,5; C_4H_9, 94, 89; C_6H_{13}, 89, 57—58; C_7H_{15}, 97, 55; $C_6H_5CH_2$, 90, 117. К р-ру 0,2 *г-атома* Na в 120 *мл* безводн. спирта и 0,2 моля **Va** прибавляют 0,22 моля $OC_4H_8N(CH_2)_2Cl$ и кипятят 1 час, охлаждают, маслянистый остаток после выпаривания р-рителя извлекают ~500 *мл* эфира, получают 67,5 *г* неочищ. **VIIa**, т. пл. 64° (из 50%-ного сп.). Аналогично получают n-замещ. **VII** (перечисляются R, R', т. пл. в °С): C_7H_{15}, $N(C_2H_5)_2$, 2, 59; C_8H_{17}, $N(C_2H_5)_2$, 2, 60; $C_{10}H_{21}$, $N(C_2H_5)_2$, 2, 48; $C_{14}H_{29}$, $N(C_2H_5)_2$, 2, 61; C_2H_5, NC_4H_8O, 2, 92; C_3H_7, NC_4H_8O, 2, 104; C_4H_9, NC_4H_8O, 2, 94; C_7H_{15}, NC_4H_8O, 2, 67; C_8H_{17}, NC_4H_8O, 2, 68; $C_{10}H_{21}$, NC_4H_8O, 2, 78; $C_6H_5CH_2$, NC_4H_8O, 2, 103; C_2H_5, NC_4H_8O, 3, 121; C_3H_7, NC_4H_8O, 3, 107; C_4H_9, NC_4H_8O, 3, 90; C_5H_{11}, NC_4H_8O, 3, 80; C_7H_{15}, NC_4H_8O, 3, 88; C_8H_{17}, NC_5H_{10}, 2, 58; $C_{14}H_{29}$, NC_5H_{10}, 2, 78; $C_6H_5(CH_2)_2$, NC_5H_{10}, 2, 106. К 1 молю n-нитрофенола и р-ру C_2H_5ONa (из 1 *г-атома* Na и 1,2 *л* сп.) прибавляют 1,1 моля $ClCH_2CH_2NC_4H_8O$, кипятят 1 час, после удаления NaCl и р-рителя получают n-замещ. **VIII**, $R = NC_4H_8O$, $n = 2$ (**VIIIa**), выход 79%, т. пл. 89°, хлоргидрат (ХГ), т. пл. 199°. Аналогично получены **VIII** (перечисляются расположение заместителей, R, число n, выход в %, т. пл. в °С): n-, $N(C_2H_5)_2$, —, —, масло (ХГ, т. пл. 164°); n-, NC_4H_8O, 3,69, 84; n-, NC_5H_{10}, 2, 36, 66; o-$N(C_2H_5)_2$, 2, 57, 140; o-, NC_4H_8O, 2, 73, **150. 0,2 моля VIIIa, 200 *мл* абс. спирта**, 10 *г* 5%-ного Pd/C гидрируют при ~ 20° и начальном давл. 80 *ат*, после упаривания фильтрата получают n-замещ. **IX**, $R = NC_4H_8O$, $n = 2$ (**IXa**), выход 85%, т. кип. 165—167°/4 *мм*, т. пл. 73°, ХГ, т. пл. 175°. Аналогично получают **IX** (перечисляются положение заместителей, R, *n*, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): n-, $N(C_2H_5)_2$,

2, 57, 135—136/0,5, —(ХГ, т. пл. 145°); *п*-, NC_4H_8O, 3, 87, 180—181/0,8, 49; *п*-, NC_5H_{10}, 2, 90, 146/0,09, 65; *о*-, $N(C_2H_5)_2$, —, —, —, 156; *о*-, NC_4H_8O, 2, —, —, 167. К 0,2 моля **IXa** в 200 *мл* безводн. $CH_3COC_2H_5$ постепенно прибавляют 0,2 моля **IV** ($R = C_7H_{15}$) в 100 *мл* $CH_3COC_2H_5$, при охлаждении через ~12 час. получают **IIIa**. К 0,04 моля **XI** в 30 *мл* воды при 50° прибавляют 0,04 моля **IV** ($R = C_3H_7$), размешивают 12 час., через ~12 час. (~20°) выпаривают в вакууме, получают **X** ($R = C_3H_7$), выход 50%, т. пл. 163° (из безводн. сп.). Аналогично получают **X** (перечисляются, выход в %, т. пл. в °С): CH_3, 56, 212; C_2H_5, 59, 194; C_4H_9, 37, 174. Введение группы NHCOOR изменяет МАД в зависимости от R; при алифатич. R МАД повышается по мере увеличения числа С-атомов до максимума при $R = C_7H_{15}$ и падает при дальнейшем увеличении числа С-атомов. Токсичность, также являясь функцией числа С-атомов, изменяется подобно МАД, но медленнее его. Введение групп $OC_4H_8N(CH_2)_2$ и $OC_4H_8N(CH_2)_3$ увеличивает МАД сильнее, чем введение групп $C_5H_{10}N(CH_2)_2$ и $C_5H_{10}N(CH_2)_3$, достигая максимума при 6, 7 или 8 С-атомах в радикале: **IIIa** в отношении МАД в 30—40 раз превосходит ХГ кокаина и в 2 раза ХГ цинхокаина, будучи менее токсичным. Орто-производные уступают соответствующим пара-производным в силе МАД. Однако и здесь максим. МАД проявляется при 6—7 атомах С в радикале. **X** оказались неактивными. В. Скородумов

51214. Местные анестетики — производные *п*-цимола: диэтиламиноацетилкарвакриламин. **Самдаль, Оппедаль** (Anesthésiques locaux dérivés du *p*-cymène diéthylaminoacétylcarvacrylméthylamine. Samdahl Bjarne, Oppedal Leif-Victor), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 24, 2843—2845 (франц.)

2-хлорметил-4-изопропилтолуол, полученный хлорметилированием *п*-цимола, превращен в карвакрилметиламин (**I**) (J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 3585); хлоргидрат, т. пл. 158—160° (разл.). Действием $ClCH_2COCl$ в эфире **I** превращен в хлорацетилкарвакрилметиламин (**II**) с почти колич. выходом. Обработка **II** избытком $(C_2H_5)_2NH$ привела к диэтиламиноацетилкарвакрилметиламину (**III**), выход 93%, т. кип. 191—194,5°/8 *мм*, т. пл. 66—67° (из петр. эф., испр.). **III** обладает сильным анестезирующим действием, мало токсичен и не вызывает некроза тканей.

Л. Яновская

51215. Изучение реакций едкой щелочи в неводных растворах. III. Реакция с простыми эфирами (1). **Токуяма** (非水溶液中における苛性アルカリの反應に關する研究.第3報.エーテルとの反應.その1.徳山幹治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 1, 80—82 (японск.; рез. англ.)

При нагревании 2-нитро-, 4-нитро- или 2,4-динитро-4'-метил-дифениловых эфиров с р-ром NaOH в жидком NH_3 (125° 12 час.) образуются соответственно 2-нитро-, 4-нитрофенол или 2,4-динитрофенол- и *п*-крезол в результате анионоидного замещения $C_6H_5O^-$ на OH^-, что подтверждает факт диссоциации NaOH в жидком NH_3. При расщеплении анизола до фенола (**I**) в аналогичных условиях (за 96 час. выход **I** 19,7%) щелочь является, по-видимому, катализатором восстановительного расщепления, что подтверждается частичным образованием наряду с фенолами аминов (*о*-нитроанилина, *м*-нитроанилина и соответственно 2,4-динитроанилина) при расщеплении *о*-нитро-, *м*-нитро- или 2,4-динитроанизола. 2- и 4-метоксидифениловый эфир при действии р-ра NaOH в жидком NH_3 (125°, 24 часа) дают 2- и 4-оксидифениловый эфиры, что указывает на большую прочность связи $C_6H_5—O—Ar$, чем $Ar—O—CH_3$. Дифениловый эфир, дибензо-*п*-диоксан, окись дифенила и 3-нитродифениловый эфир не изменяются после нагревания 24 часа с NaOH в жидком NH_3. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 47850. Н. Швецов

51216. Исследование гидроксамовых кислот. VI. О химических свойствах и фунгицидной активности некоторых арилоксиацетогидроксамовых кислот. **Экштейн, Урбанский** (Badania nad kwasami hydroksamowymi VI. O własnościach chemicznych i czynności grzybobójczej pewnych pochodnych kwasów aryloksyacetohydroksamowych. Eckstein Z., Urbański T.), Przem. chem., 1956, **12**, № 11, 640—642 (польск.)

К 0,25 моля $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* абс. CH_3OH при 30—40° добавляют р-р 0,35 моля Na в 150 *мл* CH_3OH, охлаждают, фильтруют, добавляют 0,1 моля этилового эфира арилоксиуксусной к-ты, через 24 часа (~20°) упаривают в вакууме, растворяют остаток в воде, выделяют добавкой к-ты $ROCH_2CONHOH$ (**I**). **I** ацетилируют осторожным нагреванием с $(CH_3CO)_2O$ на водяной бане до образования прозрачного р-ра, через 2—3 часа (~20°) добавляют воду получают $ROCH_2CONHOCOCH_3$ (**II**) (даны R для **I** и **II**; выход **I** в %, т. пл. **I** в °С; выход **II** в %, т. пл. **II** в °С): C_6H_5, 73,9, 114, 92,1, жидкость; *о*-OHC_6H_4, 84,6, 134—135, 84,2, 107,5—108,5; *о*-ClC_6H_4, 88,8, 132—133, 32,1, 73,5—75,5; *м*-ClC_6H_4, 88,8, 133—134, 41,6, 65—66; *п*-ClC_6H_4, 93, 136—137, 30, 84—85, 2,4-$Cl_2C_6H_3$, 89,4, 158—159, 95,1, 106,5—108; 3,4-$Cl_2C_6H_3$, 95,4, 143—144, 85,2, 76—77,5; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, 95,3, 147—148, 84,7, 133—134,5; 2,4,5-$Cl_3C_6H_2$, 98,7, 153—154, 88,8, 158—159; 2,4,6-$Cl_3C_6H_2$, 93,5, 155—156, 81,9, 121—122; 2,3,4,5,6-Cl_5C_6, 95,6, 165—166, 79,8, 156—158; *о*-$CH_3C_6H_4$, 85,5, 105,5—107, 60,1, 64—64; *м*-$CH_3C_6H_4$, 84,2, 95—95,5, 65,2, жидкость; *п*-$CH_3C_6H_4$, 89, 136,5—137,5, 84,2, 93,5—95; 4-Cl-2-$CH_3C_6H_3$, 90,9, 139,5—140,5, 81,6, 109—110; 4,6-Cl_2-2-$CH_3C_6H_2$, 94,7, 148—149, 89, 93,5—94,5; *о*-$NO_2C_6H_4$, 80, 156,5—157, 70, 130,5—132; *м*-$NO_2C_6H_4$, 91,2, 143—144,5, 82, 103—104; *п*-$NO_2C_6H_4$, 86,3, 156—157,5, 78, 133—134; 2,4-$Cl_2$5-$NO_2C_6H_2$, 70,1; 145—146, 20,8, 147—147,5; α-нафтил 92,1, 139—140,5, 5, 5, 83,4, 109,5—111,5; β-нафтил, 93,2, 162—163, 85,7, 135—136; 1-нафтилацетил, 86,7, 164—165, 92,4, 130—131,5; α,α-диметилфеноксиацетил; 88,4, 132—133,5, 83,6, 56—57,5. Приведена сравнительная таблица тормозящего действия **I** на рост грибков: *Fusarium culmorum, Alternaria solani, Rhizoctonia solani* в сравнении с спергоном (2,3,5,6-тетрахлор-*п*-бензохинон) и *п*-хлор-*м*-крезолом. Активность большинства **I** приближается и в некоторых случаях превосходит активность спергона. Сообщ. V см. РЖХим, 1956, 46999. Л. Яновская

51217. Реакции соединений, содержащих активные метиленовые группировки, с диазониевыми солями. III. Сочетание диазониевых солей с этиловым эфиром сукцинилянтарной кислоты. **Ясуда** (Reactions of reactive methylene compounds with diazonium salts. (III). Coupling of the salts with ethyl succinylsuccinate. Yasuda Heinosuke), J. Scient. Res. Inst., 1955, 49, Sept., 249—253 (англ.)

Этиловый эфир сукцинилянтарной к-ты $C_2H_5OOCCH—COCH_2CH(COOC_2H_5)COCH_2$ (**I**) сочетается с 4 молями $C_6H_5N_2Cl$, образуя, по-видимому, 1,3,4,6,-тетраазобензолсукцинилянтарный эфир (**II**) или его таутомеры. При омылении 5%-ным водн. NaOH **II** превращается в соответствующую дикарбоновую к-ту, т. пл. 221—221,5° (разл.; из лед. CH_3COOH). Аналогично с **I** реагируют *п*-$CH_3C_6H_4N_2Cl$ (**III**) и *о*-$NO_2C_6H_4N_2Cl$. 4,4 *г* анилина в 15 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды диазотируют (0°) 3,4 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, диазораствор постепенно приливают к 3 *г* **I** и 15 *г* $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ (**IV**) в 200 *мл* ацетона, перемешивают 30 мин., оставляют стоять 20°, несколько часов), в осадке и из фильтрата получают **II**, выход 2,4 *г*, т. пл. 153—154°. В сходных ус-

ловиях при сочетании **III** с **I** получают в-во состава $C_{40}H_{40}O_6N_8$, т. пл. 142,5—143,5° (из ацетона). 2,9 *г* *o*-$NO_2C_6H_4NH_2$ в 20 *мл* лед. CH_3COOH и 7 *мл* конц. HCl диазотируют (0—5°) 1,7 *г* $NaNO_2$ в 5 *мл* воды, диазораствор приливают к 1,4 *г* **I** и 10 *г* **IV** в 100 *мл* ацетона, аналогично предыдущему (фильтрат разбавляют 100 *мл* воды) выделяют в-во состава $C_{36}H_{28}O_{14}N_{12}$, выход 2,2 *г*, т. пл. 176—177° (разл.; из $CH_3OH + C_5H_5N$). Сообщение II см. РЖХим, 1957, 41985. Е. Феднева

51218. Синтетические аналоги алкалоидов кураре. VI. Несколько замечаний к получению *три*-(2-диэтиламиноэтилового)-эфира пирогаллола. Плимл, Боровичка, Протива (Synthetické analogykurarových alkaloidů. VI. Několik poznámek k připrávě pyrogallol-*tris*-(2-diethylaminoethyl)-etheru. Pliml Jiři, Borovička Miloš, Protiva Miroslav), Chem. listy, 1956, 50, № 10, 1630—1635 (чешск.)

Исследовано получение $C_6H_3(OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2)_3$-1,2,3, (I), представляющего фармакологич. интерес; выделено и идентифицировано несколько побочных продуктов, образующихся при получении **I**. Лучшие результаты получены при алкилировании пирогаллола (**II**) при помощи $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (**III**) в среде толуола. В качестве побочного продукта выделен $[(C_2H_5)_2NCH_2CH_2]_2O$ (**IV**), образующийся также побочно при взаимодействии фенилциклогексилацетилхлорида с диэтиламиноэтанолом (**V**) наряду с фенилциклогексил-ацетокси-2-диэтиламиноэтаном. **I**, т. кип. 194°/0,4 *мм*, получен с выходом 35% кипячением 3 часа **II** с **III** и C_2H_5ONa в абс. спирте, с последующей отгонкой спирта, подщелачиванием избытком водн. р-ра NaOH и извлечением эфиром; трихлоргидрат **I**, т. пл. 222° (из сп.-этилацетата); трипикрат, т. пл. 154—155°; трийодэтилат, т. пл. 245° (из сп.). В качестве побочного продукта получен $C_2H_5OCH_2CH_2N(C_2H_5)_2$, т. кип. 150—156°; пикрат, т. пл. 50—51° (из сп.); йодэтилат, т. пл. 105—106° (из эф.-ацетона). **I** получен аналогично предыдущему кипячением 9 час. **II** и **III**; по отгонке спирта полученный остаток разбавляли водой и извлекали эфиром, а затем C_6H_6; соединенные вытяжки затем перегоняли. Выделить какой-либо чистый продукт не удалось даже при помощи хроматографии: во всех фракциях обнаружено присутствие фенольных соединений. **I** получен с выходом 60%, т. кип. 207°/1 *мм*, из **II**, **III** и Na NH_2 в среде толуола, наряду с **IV**, т. кип. 114°/17 *мм*; дихлоргидрат, т. пл. 221—222° (из сп.-ацетона); дипикрат, т. пл. 131—132° (из сп.-ацетона); дийодэтилат, т. пл. 267° (разл.; из сп.); последний образуется с выходом 12 *г* при кипячении 15 мин. 23,6 *г* фенилциклогексилацетилхлорида (**VI**) с 11,7 *г* 2-диэтиламиноэтанола в C_6H_6 и последующей обработке йодистым этилом. $C_6H_{11}(C_6H_5)CH$-$COOCH_2CH_2N^+(C_2H_5)_3J^-$, т. пл. 161—162: (из ацетона), получен кипячением 2 часа 23 *г* **VI** с 23,5 *г* **V** в C_6H_6; реакцион. смесь разложена водн. р-ром NaOH и фракция т. кип. 160—164°/1,4 *мм* (25 *г*) оставлена стоять с йодистым этилом в ацетоне. При взаимодействии **II** и **III** с $C_5H_{11}OH$ и $C_5H_{11}ONa$ получен $C_5H_{11}OCH_2CH_2N$-$(C_2H_5)_2$, т. кип. 207°; пикрат маслянистый. Бисдиэтиламид янтарной к-ты (**VII**), выход 80%, т. кип. 135—137°/0,5 *мм*, получен обычным способом из дихлорангидрида янтарной к-ты и диэтиламина. 1,4-бисдиэтиламинобутан, т. кип. 100°/22 *мм*, получен с выходом 85% восстановлением **VII** $LiAlH_4$ в эфире, а также с выходом 12% при нагревании 8 час. в автоклаве при 150—170° 1,4-дийодбутана с диэтиламином; дихлоргидрат, т. пл. 231—232° (разл.; из сп.-ацетона); дипикрат, т. пл. 174—175° (из ацетофенона-ацетона); дийодэтилат, т. пл. 259—260° (разл.; из сп.). Йодистый N-триэтил-N-(4-йодбутил)-аммоний, т. пл. 120—121° (из сп.-эф.), получен с выходом 79% при стоянии триэтиламина (4 суток, ~ 20°) и 1,4-дийодбутана в эфире. Сообщение V см. РЖХим, 1957, 15661. Jaromír Plešek

51219. Синтез некоторых азофенолов. Канэнива (Azophenol 系色素の合成・金庭照子), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо. Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1956, 6, 54—56 (японск.; рез. англ.)

Получен ряд азофенолов общих ф-л $RC_6H_4N{=}NC_6H_3$-$(OH)_2$-2′,4′ (**I**) и $RC_6H_4N{=}NC_6H_3CH_3$-3′-OH-2′ (**II**) (даны R в **I** или **II**, т. пл. в °C): **I**, 2-NO_2 185 (разл., из хлф.); 3-NO_2, 175—180 (разл.; из разб. сп.): 4-NO_2, 199—200 (разл.; из CH_3OH); 2-CH_3, 176—178 (разл.; из хлф.); 3-CH_3, 148—150 (из хлф.; выделен хроматографически); 4-CH_3, 182—184 (разл.; из хлф., выделен хроматографически); 2-CH_3O, 190 (разл.; из разб. сп.); 3-CH_3O, 162—165 (разл.; из разб. сп.); 4-CH_3O, 176—178,5 (из разб. сп.); 2-Br, 184 (разл.; из разб. сп.); 3-Br, 182,5—184 (из сп.); 4-Br, 197—199 (разл.; выделен хроматографически); **II**, 2-NO_2, 115—117 (из сп.); 3-NO_2 162—163,5 (из бзл.); 4-NO_2, 184—186 (из лед. CH_3COOH); 2-CH_3, 95—98 (здесь и далее из сп.); 3-CH_3, 98—100; 2-CH_3O, 119—121; 3-CH_3O, 72—75; 4-CH_3O, 94—96; 2-Br, 110—113: 3-Br, 110—112,5; 4-Br, 148—150. Л. Яновская

51220. Некоторые наблюдения над восстановлением ацилгидразинов, амидов и родственных им соединений посредством алюмогидрида лития. Хинман (Some observations on the reductions of acylhydrazines, amides and related compounds with lithium aluminum hydride. Hinman Richard L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 11, 2463—2467 (англ.)

Ацилгидразины и амиды, содержащие в молекуле группировку CONH, в отличие от таких же в-в с группировкой CONR, трудно восстанавливаются $LiAlH_4$ вследствие образования в первую стадию р-ции $CONH + AlH_4^- \rightarrow H_2 + H_3Al^-{-}O{-}C{=}N{-}$ (**I**) аниона типа енолята, неспособного к дальнейшему восстановлению. $C_6H_5CON(CH_3)NH_2$ (**II**), $C_6H_5CON(C_6H_5)NH_2$ (**III**), C_6H_5-$CONHN(CH_3)_2$ (**IV**), $C_6H_5CONHNH_2$ (**V**), растворенные в тетрагидрофуране обработаны $LiAlH_4$ в течение 3 час. Для р-ций с **II** и **III** взят избыток $LiAlH_4$ 38% и 43%, а для **IV** и **V** 100%. Из **II** и **III** получены C_6H_5-$CH_2N(R)NH_2$ ($R = CH_3$ или C_6H_5), выходы 55% и 45% соответственно. Вероятно, гетерогенность среды после смешения реактивов понижает выход. Для выяснения, зависит ли нереактивность аниона **I** от наличия кислорода при углероде связи C=N или от влияния электроотрицательного заряда, проведено восстановление имидоэфира $C_6H_5C(OC_2H_5){=}NC_2H_5$ (**VI**) в кипящем тетрагидрофуране 20%-ным избытком $LiAlH_4$. Выделен $C_6H_5CH_2NHC_2H_5$, выход 49%. **VI** трудно атакуется нуклеофильными реагентами, что объяснено пониженной полярностью двойной связи C=N вследствие соседства OC_2H_5. На основании опытов этой и других работ построено два ряда функциональных групп в порядке их убывающей способности восстанавливаться $LiAlH_4$: 1) —CO—O⁻ > —C(—O⁻) =N— > —C(—O⁻) =C= и 2) —CO—OR и —CO—NR^2 > —C(OR)=N—>—C(OR)= =C=. Первые два члена ряда анионов обычно менее реакционноспособны, чем соответственные члены второго ряда. А. Курсанова

51221. Реакция 1,1-дибензоил-2,2-диметилгидразина с алюмогидридом лития. Хинман (The reaction of 1,1-dibenzoyl-2,2-dimethylhydrazine with lithium aluminum hydride. Hinman Richard L.), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 10, 1177—1179 (англ.)

Продолжено изучение влияния строения ацилгидразинов на легкость их восстановления $LiAlH_4$ (РЖХим, 1957, 15245). При действии $LiAlH_4$ на 1,1-дибензоил-2,2-диметилгидразин (**I**) получены 1-бензил-2,2-диметилгидразин (**II**), 1-бензоил-2,2-диметилгидразин (**III**), $C_6H_5CH_2OH$, C_6H_5CHO и $(CH_3)_2NNH_2$ (**IV**). Обсуждается возможный механизм образования этих соединений. **I** получен бензоилированием **IV** в пиридине, выход 67%. Кипятят 2 часа р-р 0,05 моля **I** и 0,1 моля $LiAlH_4$

в 250 *мл* тетрагидрофурана. Смесь при 0° обрабатывают последовательно 3,8 *мл* воды, 3,8 *мл* 15%-ного NaOH и 11,4 *мл* воды. Выделяющиеся газы пропускают в эфир. р-р пикриновой к-ты и выделяют пикрат **IV**. Реакционную смесь фильтруют, выпаривают в вакууме до объема 30 *мл*, извлекают 10%-ной HCl, подщелачивают р-ром NaOH, извлекают эфиром и после отгонки эфира из остатка отгоняют **II**, выход 21%, т. кип. 61—62°/0,55 *мм*; **II**·CH_3J, т. пл. 216—217° (из 80%-ного сп.). Из остатка от перегонки выделяют **III**, выход 18%, т. пл. 106—107° (из этилацетата-петр. эф., затем из CCl_4-петр. эф.). В. Беликов

51222. О гуанил- и нитрогуанилгидразонах α-галоидкетонов. Бейер, Пиль (Über Guanyl- und Nitroguanylhydrazone von α-Halogenketonen. Beyer Hans, Pyl Theodor), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2556—2562 (нем.)

При р-ции аминогуанидина (**I**) с хлорацетоном (**II**), 3-бромбутаноном-2 (**III**) или ω-бром-(**IV**), 4, ω-дибром-(**V**), 4-хлор-ω-бром-(**VI**) или 3-нитро-ω-бром-(**VII**)-ацетофенонами в спирт. р-рах HCl или HBr при 20° образуется соответственно хлоргидрат (ХГ) гуанилгидразона **II** (**IIa**) и бромгидраты (БГ) гуанилгидразонов **III** — **VII** (**IIIa** — **VIIa**) (**a** везде обозначение гуанилгидразонов). В слабых р-рах к-т р-ция проходит медленно и неполно; 4—5 н. к-ты разлагают **IIa-VIIa** на исходные компоненты; α-бромпропиофенон и дезилхлорид не реагируют с **I** в аналогичных условиях. **IIa—VIa** гидролизуются уже при перекристаллизации из водн. спирта или при действии р-ров щелочей на холоду, превращаясь сначала в гуанилгидразоны α-оксикетонов [напр., из **IVa** или **Va** в гуанилгидразоны ω-окси-(**VIII**) и 4-бром-ω-окси- (**IX**) ацетофенонов], разлагающиеся при нагревании их р-ров на соли **I** и α-оксикетон; только БГ гуанилгидразона 3-нитро-ω-оксиацетофенона (**X**) устойчив к кипячению в воде. Нитрогуанилгидразоны **II** (**IIб**), **IV—VI** (**IV—VIб**), ω-хлор-(**XIб**) и 4-бром-ω-хлор (**XIIб**)-ацетофенонов устойчивее **IIa—VIIa** и кристаллизуются из кипящего водн. спирта без изменения, но разлагаются при нагревании до т-ры плавления. Нагреванием **IIa—VIIa** с пиридином синтезированы с колич. выходами четвертичные соли HX $HN{=}C(NH_2)NHN{=}C(R)CH(R')C_6H_5N^+X^-$, [R = CH_3, R′ = H, X = Cl (**IIв**); CH_3, CH_3, Br (**IIIв**); C_6H_5, H, Br (**IVe**); *n*-C_6H_4Br, H, Br (**Vв**); *n*-C_6H_4Cl, H, Br (**VIв**); *n*-$C_6H_4NO_2$, H, Br (**VII**)], разлагающиеся при действии щелочей на пиридин, CH_3OH и соответствующий ациламиногуанидин, циклизующийся в производное 3-амино-1,2,4-триазола; **IIв** превращен этим путем в 3-амино-5-метил-1,2,4-триазол, т. пл. 225°. Взаимодействием **IV** с 2 молями α-нафтиламина в спирт. р-ре получен БГ гуанилгидразона ω-(α-нафтиламино)-ацетофенона (**XIII**). 0,1 моля бикарбоната **I** в 40 *мл* 18%-ной HCl встряхивают с 0,1 моля **II** и получают **IIa**, выход 81%, т. пл. 171° (из 2 н. HCl). Аналогично из **III** или **IV** в HBr (к-те) получены (здесь и далее при в-вах указаны выход в % и т. пл. в °С): **IIIa**, 70, 161 и **IVa**, 80, 198 (из CH_3OH-эф.). 0,1 моля бикарбоната **I**, 0,1 моля **V**, **VI** или **VII**, 0,1 *л* спирта и 20 *мл* конц. HBr нагревают при 40° и выделяют при 0° **Va**, 76, 218 (разл.; из сп.+ HBr);**VIa**, 85, 209 или **VIIa**, 80, 228 (разл.). Р-р 11 *г* **IVa** в 50 *мл* спирта разбавляют 50 *мл* воды, приливают 0,1 *л* эфира, затем 50 *мл* 40%-ного NaOH, встряхивают, и из эфирного слоя выделяют **VIII**, т. пл. 156°; 0,01 моля **Va** или **VIIa** в 50 *мл* воды нагревают до кипения, охлаждают и отделяют **IX**, т. пл. 146°, или **X**, т. пл. 210° (из воды). К р-ру 0,02 моля нитроаминогуанидина (**XIV**) и 1 *мл* конц. HCl в 50 *мл* теплого 60%-ного спирта добавляют 0,02 моля **II** в 10 *мл* спирта и отделяют **IIб**, 75, 165 (из разб. сп.); 0,01 моля **XIV**, 0,01 моля **IV**, 50 *мл* CH_3OH и 1 *мл* конц. HBr кипятят 10 мин. и получают **IVб**, 80, 164 (из сп.); аналогично получены **Vб**, 85, 166; **VIб**, 93, 172; **XIб**, 80, 168 и **XIIб**, 75, 164. 0,01 моля **IIa—VIIa** в 10 *мл* спирта смешивают с 2 *мл* пиридина, приливают двойной объем эфира и отделяют [указаны т. пл. в °С (из сп.)]: **IIв**, 233, **IIIв**, 212, **IVв**, 239; **Vв**, 233; **VIв**, 242 или **VIIв**, 238. 0,01 моля **IVa**, 0,02 моля α-нафтиламина и 25 *мл* спирта кипятят 5 мин., разбавляют тройным объемом воды и получают **XII**, т. пл. 193° (из сп.-эф.). Д. Витковский

51223. Предварительные замечания о гипотензивном действии двух ароматических дисульфидов. Кьярло (Osservazioni preliminari sull'azione ipotensiva di due disolfuri aromatici. Chiarlo B.), Boll. Soc. ital. sperism., 1955, **31**, № 6, 669—671 (итал.)

$(2\text{-}HOCOC_6H_4S)_2$ (**I**) получают двумя путями: метод А: диазотированием $2\text{-}NH_2C_6H_4COOH$ (**II**) и р-цией Зандмейера (CuCNS и KCNS) получают $2\text{-}NCSC_6H_4\text{-}COOH$, которую действием щелочей при 70° переводят в **I**, т. пл. 290—291°; метод Б: диазотированием **II** и действием на диазосоединение Na_2S_2 при 3—5°. $(2\text{-}HOCO\text{-}5\text{-}NO_2C_6H_3S)_2$ (**III**) получают из $2\text{-}NH_2\text{-}5\text{-}NO_2C_6H_3COOH$ по методу А, т. пл. 172—173°. При внутривенном введении в слабощел. 1%-ном р-ре летальная доза **I** в *мг/кг*: 20 для собак и 25 для кроликов; **III**: 25 и 30 соответственно. Гипотензивный эффект обнаружен при дозах в 100 раз меньших. В. Скородумов

51224. Некоторые арилвинилсульфиды и арилвиниловые эфиры. Монтанари (Su alcuni aril-vinil-solfuri e aril-vinil-eteri. Montanari F.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 3, 55—59 (итал.)

В связи с изучением ненасыщ. S-содержащих соединений (см. РЖХим, 1957, 26792, 41022) получены $CH_2{=}CHSR$, где R = C_6H_5 (**I**) и *n*-$NO_2C_6H_4$ (**II**), а также *n*-нитрофенилвиниловый эфир (**III**). Приведены кривые УФ-спектров **I—III**, фенилвинилового эфира (**IV**) и *n*-нитрофенил-β-пиперидилвинилсульфида. В р-ре **I** в циклогексане обнаружено два максимума в области 245—250 *мμ* и 264—270 *мμ*; УФ-спектр **I** подобен спектру тиоанизола и дифенилсульфида; УФ-спектр **IV** с полосой поглощения в области 220—230 *мμ* подобен спектру анизола или дифенилового эфира. Смесь 0,1 моля β-хлорэтилфенилсульфида в 30 *мл* спирта и 0,12 моля KOH в 30 *мл* спирта кипятят 3 часа, из фильтрата удаляют спирт, получают **I**, выход 83,7%, т. кип. 94°/25 *мм*. Аналогично из β-хлорэтил-*n*-нитрофенилсульфида (кипячение 40 мин.) получен **II**, выход 75,1%, т. пл. 30—31° (из петр. эф.), и из β-бромэтил-*n*-нитрофенилового эфира (кипячение 2 часа) — **III**, т. кип. 114—116°/4 *мм*, т. пл. 54—56°. Л. Яновская

51225. Амид бензилсульфиновой кислоты. Зейлер, Эрленмейер (Über Benzylsulfinamid. Seiler H., Erlenmeyer H.), Helv. chim. acta, 1957, **40**, № 1, 88—89 (нем.; рез. англ.)

При взаимодействии бензилмеркаптида Na с NH_2Cl образуются дибензилдисульфид (**I**) и амид бензилсульфиновой к-ты (**II**), далее окисленный в известный бензилсульфамид. К 100 *мл* 1,8 *М* р-ра NaOCl прибавлено при —15° 300 *мл* 2 н. NH_3, через 1 час смесь прилита к р-ру 22,3 *мл* $C_6H_5CH_2SH$ в спирт. NaOH (7,2 *г* NaOH в 300 *мл* сп.), через 15 час. (20°) отфильтрован **I**, выход 70,7%, т. пл. 69—70°, из фильтрата выделен **II**, выход 10,8%, т. пл. 124° (из ацетона). А. Берлин

51226. О взаимодействии ацилсульфенхлоридов с ненасыщенными соединениями. Бёме, Бецценбергер, Штахель (Über Umsetzungen von Acylschwefelchloriden mit ungesättigten Verbindungen. Böhme Horst, Bezzenberger Horst, Stachel Hans-Dietrich), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1—3, 1—14 (нем.)

Взаимодействием CH_3COSCl (**I**) с ненасыщ. соединениями с сильно поляризованными двойными связями, именно: с кетеном (**II**) или этилвиниловым эфиром

(**III**) синтезированы соответствующие ацетилмоносульфиды. Напротив, из этилена (**IV**) циклогексена (**V**), стирола (**VI**), $CH_2{=}CHCH_2Cl$ (**VII**) и $CH_2{=}{=}CHCOOCH_3$ (**VIII**) при этом получены β-хлоралкилацетилдисульфиды, образование которых объясняется расщеплением β-хлоралкилацетилсульфидов на CH_3COCl и алкиленсульфиды и р-цией последних с **I**. Через р-р 16,5 *г* **I** в 25 *мл* CH_2Cl_2 при 0° пропускали 45 мин. быстрый ток **II**; выделен CH_3COSCH_2COCl (**IX**), выход 53%, т. кип. 61—62°/2,5 *мм*, $n^{24}D$ 1,5020; метиловый эфир, т. кип. 94—95°/10 *мм*, 64—65°/2,5 *мм*, $n^{23}D$ 1,4795. Из **IX** после гидролиза нагреванием с водой и обработки р-ром J_2 в CH_3OH получен $S_2(CH_2COOH)_2$, т. пл. 105—106 (из этилацетата-бзл.). К охлажд. р-ру 14,4 *г* **III** в 30 *мл* эфира при —10° прибавлен по каплям эфирный р-р 22 *г* **I**, выделено 36 *г* жидкого неочищ. неустойчивого $CH_3COSCH_2CHClOC_2H_5$ (**X**); диэтилацеталь (**XI**), т. кип. 102—103°/11 *мм*, $n^{22,5}D$ 1,4561. При действии $NH_2NHCONH_2$ на **X** в спирте образуется в-во, по-видимому, строения $SCH(CH_2SH)N(CONH_2)N{=}CHCH_2$ (S и CH_2 связаны в цикл), т. пл. 197—199° (из $C_5H_{11}OH$). Другим путем **XI** синтезирован из CH_3COSH, C_2H_5OK и бромдиэтилацеталя с выходом 68%. Строение **XI** подтверждено гидролизом его в $HSCH_2CH(OC_2H_5)_2$ (**XII**), выход 75%, т. кип. 62°/11 *мм*, $n^{23}D$ 1,4410. Из **XII**, р-ра C_2H_5ONa и C_3H_7Br получен пропил-**XII**, выход 83%, т. кип. 103—104°/11 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4470. Через р-р 3 *г* **I** в 50 *мл* CCl_4 при —15° пропускали 2 часа **IV**; получен β-хлорэтилацетилдисульфид (**XIII**), выход 86%, т. кип. 116—118°/18 *мм*. **XIII** получен также с выходом 91% из 9 *г* β-хлорэтилмеркаптана в 40 *мл* эфира и 10,3 *г* **I**. Из 3 *г* **I** в 15 *мл* CCl_4 и 2,2 *г* **V** в 10 *мл* CCl_4 при —10° получен 2-хлорциклогексилацетилдисульфид (**XIV**), выход 82%, т. кип. 164°/12 *мм*. В тех же условиях из 5,5 *г* CH_3COS_2Cl (**XV**) и 3,2 *г* **V** получено 81% **XIV**, а из 2,3 *г* циклогексенсульфида и смеси 2,2 *г* **I** и 31,4 *г* CH_3COCl — 60% **XIV**. Последняя р-ция свидетельствует о большей реакционной способности **I**, чем CH_3COCl. Кроме того, из **V** и CH_3SCl получен метил-2-хлорциклогексилсульфид, выход 60%, т. кип. 99°/13 *мм*. К р-ру 22 *г* **I** в 20 *мл* эфира при —10° прибавлен р-р 10,4 *г* **VI** в 15 *мл* эфира; через 1 час (20°) выделена смесь α-(фенил-β-хлорэтил)-ацетилдисульфида (**XVI**) и β-(фенил-α-хлорэтил)-ацетилдисульфида (**XVII**), выход смеси 91%, т. кип. 115—120°/0,01 *мм*, $n^{18}D$ 1,5984. При восстановлении продуктов р-ции $LiAlH_4$ в эфире получена смесь α- и β-фенилэтилмеркаптанов, т. кип. 82—83°/12 *мм*, $n^{21}D$ 1,5590. К р-ру C_2H_5ONa (из 0,23 *г* Na и 5 *мл* сп.) прибавлено 1,4 *г* смеси меркаптанов и 1,3 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, жидкость кипятили, разбавили водой и обработали эфиром; остаток после отгонки р-рителя в 8 *мл* лед. CH_3COOH кипятили с 4 *мл* 3%-ной H_2O_2; выделена смесь α-(**XVIII**) и β-фенилэтилбензилсульфона (**XIX**), выход 81%, т. пл. 85—94,5° (из сп.). На основании диаграммы плавкости смесей чистых **XVIII** и **XIX** показано, что выделенная смесь сульфонов содержит 87% **XVIII** и 13% **XIX**. Из 7,8 *г* **VI** и 10,7 *г* **XV** так же получена смесь **XVI** и **XVII** (выход 85%, т. кип. 115—125°/0,01 *мм*, $n^{21}D$ 1,6005), превращенная аналогичным способом в смесь 84% **XVIII** и 16% **XIX**. Чистый **XIX** (выход 81%, т. пл. 126 (из сп.)) синтезирован кипячением 2 часа 2,5 *г* бензилмеркаптана, C_2H_5ONa (из 0,46 *г* Na в 8 *мл* сп.) и 3,7 *г* β-фенилэтилбромида с последующим окислением H_2O_2 в лед. CH_3COOH. При взаимодействии 22 *г* **I** и 7,7 *г* **VII** в эфире также получена смесь β,γ-дихлорпропилацетилсульфида (**XX**) и β,β′-дихлоризопропилацетилдисульфида, выход 94%, т. кип. 116—117°/1,5 *мм*, 103—104°/0,6 *мм*, $n^{17}D$ 1,5633, $n^{22}D$ 1,5625, которая аналогично смеси **XVI** и **XVII** превращена в смесь *н*-изопропилмеркаптанов (т. кип. 55—75) и, далее, в смесь *н*- и изопропилбензилсульфонов, т. пл. 45—48° (из C_6H_{12}). Тот же результат достигнут, исходя из 11 *г* **I** и 10,9 *г* γ-хлорпропиленсульфида в эфире. При гидролизе этой смеси дисульфидов 5 н. спирт. HCl в N_2 (2,5 часа, 20°) выделен только β,γ-дихлорпропилмеркаптан (**XXI**), выход 38%, т. кип. 66—68°/11 *мм*, $n^{22}D$ 1,5239. Нагреванием **I** и **XXI** в CCl_4 15 мин. получен чистый **XX**, выход 91%, т. кип. 112°/1,3 *мм*, $n^{21}D$ 1,5624. Из смеси 37 *г* **I** в эфире и 14,5 *г* **VIII** через 2 дня (20°) выделен $ClCH_2CH(COOCH_3)S_2COCH_3$ (**XXII**), выход 88%, т. кип. 152—153°/11 *мм*, 140—142°/7 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,5360. Восстановлением $LiAlH_4$ в эфире **XXII** превращен в 2-меркаптопропанол-1, выход 54%, т. кип. 54°/11 *мм*, $n^{21}D$ 1,4843; бисфенилкарбамат, т. пл. 157°. Омылением 3-S-ацетилмеркаптопропанола-1 получен 3-меркаптопропанол-1, т. кип. 74—75°/10 *мм*; бисфенилкарбамат, т. пл. 114° (из сп.-петр. эф.). А. Берлин

51227. Производные тиомочевины с возможным антивирусным действием. Бyу-Хой, Сыёнг, Нам (Potential antiviral thiourea derivatives. Buu-Hoï Ng. Ph., Xuong Ng. D., Nam Ng. H.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2160—2165 (англ.)

Взаимодействием ArNCS с NH_2NH_2 (**I**) синтезированы Ar $NHCSNHNH_2$ (**II**); **II** с Ar′NCS или Ar′NCO дает соответственно ArNHCSNHNHCSNHAr′ (**III**) и ArNHCSNHNHCONHAr′ (**IV**). Р-цией на холоду спирт. р-ров ArNCS с $C_6H_5NHNH_2$ получены $NH_2NC_6H_5CSNHAr$ (**V**), а при нагревании получены $C_6H_5NHNHCSNHAr$ (**VI**), последние в некоторых случаях образуются и на холоду. При перекристаллизации из кипящего спирта или C_6H_6 **V** перегруппировывается в **VI**. ArNCS с $NH_2NHCSNH_2$ или $NH_2NHCONH_2$ (**VII**) образует соответственно $ArNHCSNHNHCSNH_2$ (**VIII**) или $ArNHCSNHNHCONH_2$ (**IX**). Кипячением (несколько часов) спирт. р-ра эквимолярных кол-в $Ar''COCH_2Br$ с Ar′NHCSNHAr с последующей нейтр-цией водн. NaOH и кристаллизацией из спирта получены $Ar'N{=}CSCH{=}C(Ar'')NAr$ (**X**) (C и N связаны в цикл). К спирт. р-ру 2 молей **I** постепенно добавляют спирт. р-р 1 моля ArNCS при 0°, получают **II**, выход почти колич.; приведены Ar и т. пл. в °C (из сп.): *п*-FC_6H_4, 189, 4-*п*-фторфенилтиосемикарбазон *п*-хлорбензальдегида, т. пл. 205° (из сп.+бзл.), пиперональ, т. пл. 223° (из сп.+ бзл.); *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 145; *п*-$C_2H_5C_6H_4$, 131; *м*-ClC_6H_4, 115; *п*-ClC_6H_4, 191; *м*-$CH_3C_6H_4$, 108; β-$C_{10}H_7$, 178. Смешивают теплые спирт. р-ры эквимолярных кол-в **II** и Ar′NCS, охлаждают и отфильтровывают **III**, перекристаллизовывают из спирта или спирта + C_6H_6. Обработкой холодного спирт. р-ра **II** р-ром Ar′NCS в C_6H_6 получены **IV** с почти теоретич. выходами. Приведены Ar в **III** и т. пл. в °C (при Ar′ = C_6H_5): *п*-C_6H_4, 221; *п*-ClC_6H_4, 216; *п*-BrC_6H_4, 219; *п*-$CH_3C_6H_4$, 210; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 205; 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, 198; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 211; *о*-$CH_3OC_6H_4$, 172; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 219; *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, 159; *изо*-$C_5H_{11}OC_6H_4$, 209; α-$C_{10}H_7$, 191; β-$C_{10}H_7$, 201; (при Ar′ = *п*-FC_6H_4): *п*-FC_6H_4, 230; *п*-ClC_6H_4, 234; *п*-BrC_6H_4, 238; *п*-$CH_3C_6H_4$, 231; *м*-$CH_3C_6H_4$, 219; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 229; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 229; α-$C_{10}H_7$, 206; β-$C_{10}H_7$, 220; (при Ar′ = *п*-ClC_6H_4): *п*-ClC_6H_4 232; *п*-BrC_6H_4, 234; *п*-$CH_3C_6H_4$ 235; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 228; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 230; α-$C_{10}H_7$, 212; β-$C_{10}H_7$, 221; (при Ar′ = *п*-BrC_6H_4): *п*-BrC_6H_4, 234; *п*-$CH_3C_6H_4$, 233; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 228; α-$C_{10}H_7$, 215; β-$C_{10}H_7$, 223; (при Ar′ = *п*-$CH_3C_6H_4$): *п*-$CH_3C_6H_4$, 227; *п*-$CH_3OC_6H_4$, 225; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 231; α-$C_{10}H_7$, 204; β-$C_{10}H_7$, 219; (при Ar′ = *п*-$CH_3OC_6H_4$): *п*-$CH_3OC_6H_4$, 237; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 227: α-$C_{10}H_7$, 204; β-$C_{10}H_7$, 225; (при Ar′ = *п*-$C_2H_5OC_6H_4$): *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 239; α-$C_{10}H_7$, 202; β-$C_{10}H_7$, 227. Приведены Ar в **IV** и т. пл. в °C (при Ar′ = *п*-FC_6H_4): *п*-ClC_6H_4, 280; *п*-BrC_6H_4, 281; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$, 233; (при Ar′ = *м*-ClC_6H_4): *п*-ClC_6H_4, 226; *п*-BrC_6H_4, 241; (при Ar′ = *м*-$CH_3C_6H_4$): *п*-BrC_6H_4, 248, (при Ar′ = *п*-$CH_3C_6H_4$): *п*-ClC_6H_4, 274; *п*-BrC_6H_4, 288; *п*-$C_2H_5OC_6H_4$,246; (при Ar′ = *п*-ClC_6H_4): *п*-ClC_6H_4; 273;

п-BrC_6H_4, 279; п-$C_2H_5OC_6H_4$ 246; (при Ar = п-BrC_6H_4): п-ClC_6H_4, 277; п-BrC_6H_4, 283; п-$C_2H_5OC_6H_4$, 248; (при Ar' = п-$CH_3OC_6H_4$): п-ClC_6H_4, 268; п-BrC_6H_4, 276; п-$C_2H_5OC_6H_4$, 237; (при Ar' = п-$C_2H_5C_6H_4$): C_6H_5, 233; п-$C_2H_5OC_6H_4$, 252; (при Ar' = β-нафтил): п-ClC_6H_4, 262; п-BrC_6H_4, 270; п-$C_6H_5OC_6H_4$, 249. Спирт. р-р 3 *г* п-$C_2H_5OC_6H_4NCS$ добавляют на холоду к спирт. р-ру **VII**, получен **IX** (Ar = п-$C_2H_5OC_6H_4$), т. пл. 243° (из сп.), аналогично из п-FC_6H_4NCS получен **IX** (Ar = п-FC_6H_4), т. пл. 246—247° (из сп.+ бзл.). Приведены Ar в **VIII** и т. пл. в °С: C_6H_5, 218; п-$CH_3C_6H_4$, 222; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 223; 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, 198; п-$C_2H_5C_6H_4$, 218; п-$C_3H_7C_6H_4$, 241; п-$C_4H_9C_6H_4$, 223; α-$C_{10}H_7$, 229; β-$C_{10}H_7$, 218; *о*-C_6H_5-C_6H_4, 199; п-$CH_3OC_6H_4$, 238; п-$C_2H_5OC_6H_4$, 241; п-*изо*-$C_5H_{11}OC_6H_4$, 223; п-FC_6H_4, 240; п-ClC_6H_4, 249; п-BrC_6H_4, 241. Получены следующие **V** (приведены Ar и т. пл. в °С): п-$CH_3OC_6H_4$, 155; п-$C_2H_5OC_6H_4$, 150; 2,3-$(CH_3)_2$-C_6H_3, 172; п-$C_4H_9C_6H_4$, 134; п-ClC_6H_4, 158; п-BrC_6H_4, 165; α-$C_{10}H_7$, 185. Приведены значения Ar в **VI** и т. пл. в °С: п-$CH_3OC_6H_4$, 169; п-$C_2H_5OC_6H_4$, 182; *о*-$C_2H_5OC_6H_4$, 185, *изо*-$C_5H_{11}OC_6H_4$, 179; 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, 198; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 173; п-$C_3H_7C_6H_4$, 144; п-$C_4H_9C_6H_4$, 152; п-FC_6H_4, 177; п-ClC_6H_4, 176; п-BrC_6H_4, 178; п-$CH_3C_6H_4$, 186; α-$C_{10}H_7$, 203. Получены также $N(CH_3)(C_6H_5)NHCSNHAr$ (приведены Ar и т. пл. в °С): п-ClC_6H_4, 172; п-$CH_3C_6H_4$, 165; п-$C_2H_5C_6H_4$, 162; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, 172; п-$C_2H_5OC_6H_4$, 145. Приведены значения Ar, Ar', Ar'' в **X** и т. пл. в °С: п-ClC_6H_4, п-FC_6H_4, п-$CH_3C_6H_4$, 157; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, п-FC_6H_4, п-$CH_3C_6H_4$, 122; п-*изо*-$C_5H_{11}OC_6H_4$, п-$C_2H_5C_6H_4$, п-$CH_3C_6H_4$, 95; п-ClC_6H_4, п-FC_6H_4, п-ClC_6H_4, 195; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, п-FC_6H_4, п-ClC_6H_4, 130; *изо*-$C_5H_{11}OC_6H_4$, п-$C_2H_5C_6H_4$, п-ClC_6H_4, 117; п-ClC_6H_4, п-FC_6H_4, п-BrC_6H_4, 202; 2,5-$Cl_2C_6H_3$, п-FC_6H_4, п-BrC_6H_4, 163; п-*изо*-$C_5H_{11}OC_6H_4$, п-$C_2H_5C_6H_4$, п-BrC_6H_4, 128. Г. Крюкова

51228. Ациламинометилсульфиды и ациламинометилсульфоны. Хельман, Хас (Acylaminomethylsulfide und Acylaminomethylsulfone. Hellmann Heinrich, Haas Gerhard), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 444—446 (нем.)

$C_6H_5COCH_2NR_2$ (**I**), где R = CH_3 (**Ia**) или C_2H_5 (**Iб**) реагируют с R'SH (**II**), образуя $C_6H_5COCH_2SR'$ (**III**), а с HSO_2R'' (**IV**) — $C_6H_5COCH_2SO_2R''$ (**V**). **II** (R' = C_6H_5), **Iб** и $N(C_4H_9)_3$ (по 0,01 моля) (или небольшое кол-во NaOH) кипятят 50 час. в 40 *мл* толуола в атмосфере N_2, прибавляют 100 *мл* петр. эфира (**VI**), получают **III** (R' = C_6H_5), выход 70%, т. пл. 67° (переосажден водой из спирт. р-ра) (из **VI** + бзл.). **II** (R' = $C_6H_5CH_2$), **Iб** (по 0,01 моля) и 0,01 *г* порошка NaOH в 30 *мл* толуола кипятят 3 часа 20 мин. в атмосфере N_2, по охлаждении выделяется 0,2 *г* $(C_6H_5CONH)_2CH_2$, к фильтрату прибавляют 100 *мл* **VI** получают **III** (R' = $C_6H_5CH_2$), выход 79%, т. пл. 82° (из **VI**). **Ia**, **II** (R' = C_4H_9) (по 0,01 моля) и 0,01 *г* NaOH в 80 *мл* C_6H_6 кипятят 6 час. в атмосфере N_2, удаляют большую часть р-рителя, к остатку прибавляют 100 *мл* **VI**, получают **III** (R' = C_4H_9), выход 85%, т. пл. 56° (из **VI**). 0,01 моля **IV** (R'' = C_6H_5), 0,011 моля **Iб** и 40 *мл* толуола кипятят с 0,01 *г* NaOH в атмосфере N_2 8 час., прибавляют 50 *мл* **VI**, выход **V** (R'' = C_6H_5) 71%, т. пл. 133° (из сп.). 0,01 моля **IV** (R'' = п-$C_6H_4CH_3$), 0,011 моля **Iб** и 40 *мл* толуола кипятят 24 часа, прибавляют 60 *мл* **VI**, выход **V** (R'' = п-$C_6H_4CH_3$) 68%, т. пл. 162° (из сп.). 0,01 моля $HSO_2C_6H_{11}[NH(C_4H_9)_3]$ и 0,01 моля **Iб** в 30 *мл* толуола кипятят в атмосфере N_2 6 час., прибавляют 100 *мл* **VI**, через 3 дня выделяется **V** (R'' = C_6H_{11}), выход 42%, т. пл. 135° (из сп.). В. Скородумов

51229. Синтез п-(дипропилсульфамил)-бензойной кислоты. Тосика, Нитта, Йомода (*p*-(Dipropylsulfamyl)-benzoic Acid (の合成に就いて. 田邉義雄, 新田義博, 四方田實穂), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 11, 1193—1195 (японск.; рез. англ.)

Описан синтез $(C_3H_7)_2NSO_2C_6H_4COOH$-п (**I**) (бенемида) (т. пл. 194—194,5°) конденсацией п-$ClSO_2C_6H_4$-COOH (**II**) с $(C_3H_7)_2NH$ или гидрированием над Pd/C продукта р-ции **II** с диаллиламином — п-$HOOCC_6H_4$-$SO_2N(C_3H_5)_2$, т. пл. 186—187°, выходы **I** соответственно 60 и 95%. Взаимодействием п-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ (**III**) с $(C_3H_7)_2NH$ синтезирован п-$CH_3C_6H_4SO_2N(C_3H_7)_2$ (**IV**) (выход 85%, т. кип. 172—175°/4 *мм*), окисление которого $KMnO_4$ не приводит к **I**: при 50° образуется п-$CH_3C_6H_4SO_2NH_2$, при 90° — п-$NH_2SO_2C_6H_4COOH$. Р-цией **III** с диаллиламином синтезирован п-$CH_3C_6H_4SO_2N$-$(C_3H_5)_2$ (**V**) (выход 72%, т. кип. 190—193°/9 *мм*). При гидрировании **V** над Pd/C образуется **IV**, при окислении **V** получены те же продукты, что и при окислении **IV**. Я. Комиссаров

51230. Реакции с нитрозодисульфонатом. XIV. Хинитролоподобные продукты замещения в нафталиновом ряду. Тейбер, Гёц (Reaktionen mit Nitrosodisulfonat. XIV. Mitteilung. Chinitrolartige Substitutionsprodukte der Naphthalinreihe. Teuber Hans-Joachim, Götz Norbert), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2654—2669 (нем.)

При р-ции 1-метил- (**I**) или 1-(β-цианэтил)- (**II**) -β-нафтолов с 2 молями нитрозодисульфоната калия $ON(SO_3K)_2$ (**III**) образуются хинитролы (**IV**) и (**V**), из которых при кипячении с водой, или при действии минер. к-т или тиосульфата регенерируются **I** и **II** и выделяются $NaHSO_4$ и N_2O. Строение **IV** и **V** подтверждается УФ- и ИК-спектрами. *Бис*-(2-оксинафтил-1)-метан (**VI**) с 2 молями **III** образует аналогичный α-монозамещ. продукт $C_{21}H_{15}O_9NS_2K_2$ (**VII**), а с 4 молями **III** — αα'-дизамещ. продукт $C_{21}H_{14}O_{16}N_2S_4K_4$ (**VIII**). При р-ции **VIII** с 2,4-динитро- или п-нитрофенилгидразинами остатки $NO(SO_3K)_2$ замещаются на OH и образуются 2,4-динитро- (т. пл. 281—283°) и п-нитро- (т. пл. 205° (разл.)) фенилгидразоны соответствующего хинола. 3'-кето-4-окси-6-метокси-1,2-циклопентенонафталин (**IX**) и 3'-кето-4-окси-1,2-циклопентенофенантрен (**X**) дают с 2 молями **III** хинитролы, которым по аналогии приписано строение (**XI**) и (**XII**) (5,6-бенз- **XI**); в случае **IX** кроме **XI** образуется 3,4,3'-трикето-6-метокси-3,4-дигидро-1,2-циклопентенонафталин (**XIII**). Предложен ионный механизм р-ции. 45 *г* **VI**, 0,1 *л* 10%-ного NaOH и 45 *г* Zn-пыли кипятят 8 час., добавляют при 20° 13 *мл* 40%-ного CH_2O, оставляют на 4 часа при 20°, повторяют все операции еще 3 раза, уменьшая порции Zn-пыли до 20, 10 и 5 *г*, а CH_2O — до 8, 5 и 3 *мл*, приливают еще 8 *мл* р-ра CH_2O, фильтруют, подкисляют разб. HCl, извлекают кипящей водой **I**, т. пл. 110—112° (из воды), 2 ммоля **I** в 50 *мл* CH_3OH и 4 ммоля **III** в 60 *мл* воды и 40 *мл* 1/6 *M*

IV R = CH_3
V R = CH_2CH_2CN
XI

KH_2PO_4, встряхивают, добавляют 25 *мл* CH_3OH и 12 *мл* воды, через 70 мин. (0°) отделяют моногидрат **IV**, выход 80%. 0,2 моля β-нафтола, 55 *мл* C_6H_6, 9 *г* NaOH и 0,22 моля акрилонитрила кипятят 2 часа, добавляют 0,1 *л* воды, подкисляют CH_3COOH, из осадка извлекают горячим спиртом **II**, выход 36%, т. пл. 141—142° (из сп.). 4 ммоля **II** в 120 *мл* CH_3OH смешивают при 0° с р-ром 8 ммолей **III** в 120 *мл* воды и 80 *мл* 1/6 *M* р-ра KH_2PO_4, тотчас фильтруют, оставляют при 0° и отделяют моногидрат **V**, выход 91,5—98,5%, т. пл. 230—235° (разл.). Аналогично из 4 ммолей **VI** и 8 ммолей **III** получен тригидрат **VII**, выход 84%. 2 ммоля **IX** в 190 *мл* ацетона смешивают с 1,7 *г* **III** в 170 *мл* воды и 2 *мл* 1 н. CH_3COONa, через 10 мин. добавляют 0,5 *г*

III в 25 *мл* воды, из фильтрата после стояния при 0° отгоняют ацетон и извлекают $CHCl_3$ **XI**, т. пл. > 225° (разл.; из ацетона); из маточного р-ра выделен **XIII**. Аналогично из 28 *г* **X** в 140 *мл* ацетона и 10 *мл* диоксана и 21 *г* **III** в 150 *мл* воды получен **XII**. К 0,6 ммоля **IV** в 25 *мл* воды добавляют 1 ммоль $Na_2S_2O_4$ в 5 *мл* воды, через 1 час (0°) отделяют **I**, выход 87%. Приведены кривые ИК-спектров **I — V, IX, X, XII** и **XIII** и УФ-спектра **XIII**. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 37648. Д. Витковский

51231. Реакция кетенов с этилдиазоацетатом. Кенд (The reaction of ketenes with ethyl diazoacetate. Kende Andrew S.), Chemistry and Industry, 1956, № 39, 1053—1054 (англ.)

Изучено взаимодействие диметил- (**I**) и дифенилкетена (**II**) с диазоуксусным эфиром (**III**). Из **II** и **III** получены этиловый эфир 2-окси-3-фенилинденкарбоновой-1 к-ты (**IV**), т. пл. 139—140°, и циклич. кетен-ацеталь $(C_6H_5)_2CCOCH{=}C(OC_2H_5)O$ (**V**), т. пл. 125—126°. **V** легко гидролизуется до γ,γ-дифенилтетроновой к-ты, т. пл. 211—212°, полученной встречным синтезом из α-хлордифенилацетилхлорида и Na-малонового эфира. Строение **IV** подтверждено декарбоксилированием его до 1-фенил-2-оксоиндана (**VI**), семикарбазон которого, т. пл. 206—208°, идентичен полученному встречным синтезом из N-бромсукцинимида и 3-фенилиндена. Из 2 *г* **I** и **III** в этилацетате получают 1,5 *г* этилового эфира β,β-диметилакриловой к-ты, т. кип. 46—47°/10 *мм*, и 0,6 *г* эфира енола α,α-диметилянтарного ангидрида (**VII**), т. кип. 76—79°/10 *мм*, т. пл. 50—51°. **VII** при кислотном гидролизе дает α,α-диметилянтарную к-ту, т. пл. 138—139,5°. Показано, что образование новой С—С-связи протекает в случае **II** у α-С-атома, а в случае **I** у С-атома карбонильной группы. Т. Краснова

51232. Изучение синтеза нингидрина. Эгасира (＝ ソヒドリン合成法の改良・江頭曉), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 3, 308—309 (японск.)

Улучшена методика синтеза нингидрина (**I**) (Teerers W. O., Shriner R. L., J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 3026). К р-ру 5 *г* индандиона-1,3 в 200 *мл* разб. NaOH при 0° добавляют 2,5 *г* NaO_2, вводят понемногу HCl до кислой р-ции, перемешивают 30 мин., получают 2-изонитрозоиндандион-1,3 (**II**), выход 100%. Смесь 3,7 *г* H_2SeO_3, 250 *мл* 2 н. HCl и 5 *г* **II** кипятят 3 часа, фильтрат насыщают при ~ 20° SO_2, фильтруют, упаривают до 50 *мл* (активированный С), упаривают до 1/3, отделяют **I**, из маточного р-ра упариванием выделяют еще одну порцию **I**, выход **I** 73%, т. пл. 238° (разл.). **I** не содержит даже следов Se и может быть использован для колориметрич. определения аминокислот и др. Л. Яновская

51233. Гидроперекись тетралина. Получение некоторых *ас*-α-производных тетралина. Чижевская И. И., Идельчик З. Б., Ж. общ. химии, 1957, **27**, № 1, 83—88

Разработан ускоренный способ получения гидроперекиси тетралина (**I**) окислением тетралина (**II**) O_2 в присутствии 0,01% стеарата Mn (**III**); в присутствии стеарата Co (или 0,1% **III**) **I** получается сильно загрязненной; **I** восстанавливают Na_2SO_3 до *ас*-α-тетралола (**IV**), который действием CH_3OH и H_2SO_4 превращают в *ас*-α-метокситетралин (**V**), проведение р-ции при > 60° ведет к дегидратации **IV** и образованию 1,2-дигидронафталина (**VI**); аналогичное явление отмечается при действии конц. HCl на **IV**; получаемый при этом *ас*-α-хлортетралин (**VII**) используют для синтеза *ас*-α-ацетокситетралина (**VIII**) и *ас*-α-диэтиламинотетралина (**IX**). Подвижность атома Cl в **VII** значительно снижена по сравнению с подвижностью галоида в алициклах. 100 *г* **II** и 0,013 *г* **III** нагревают до 70°, пропускают O_2 (очищение аскаритом, H_2SO_4 и $CaCl_2$) со скоростью 25—30 *мл/мин*, до содержания **I** 200—220 *мг* в 1 *г* реакционной массы (йодиметрич.), р-ритель отгоняют при 65—70°/2 *мм*, при охлаждении остатка получают **I**, выход 79,5%, т. пл. 55° (промыт петр. эф.). К 28 *г* **I** в 40 *мл* CH_3OH частями прибавляют 20%-ный р-р Na_2SO_3 при взбалтывании и периодич. охлаждении за 5 час.; эфиром извлекают **IV**, выход 95%, т. кип. 107°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5673, d_4^{20} 1,0996; α-нафтилуретан, т. пл. 145—145,5° (из водн. CH_3OH). 5,2 *г* **IV** в 15 *мл* безводн. CH_3OH с 1 каплей H_2SO_4 нагревают при 60° 9 час., выливают в воду, экстрагируют эфиром **V**, выход 78%, т. кип. 90—92,5°/2, 5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5430, d_4^{20} 1,0343. 5 *г* **IV**, 25 *мл* CH_3OH и 0,3 *г* конц. H_2SO_4 нагревают при ~ 100° 7 час., нейтрализуют $BaCO_3$, из фильтрата получают **VI**, выход 2,5 *г*, т. кип. 77°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5832, d_4^{20} 1,0016. 0,3 *г* **VI** в 20 *мл* $CHCl_3$ охлаждают до −2°, бромируют 0,5 *г* Br_2 в 10 *мл* $CHCl_3$, отгоняют р-ритель, получают 1,2-дибромтетралин, т. пл. 68—69°. 5 *г* **IV** и 50 *мл* конц. HCl нагревают 6 час. при 40—45°, выливают в 400 *мл* холодной воды, экстрагируют эфиром **VII**, выход 77%, т. кип. 98—100°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5698, d_4^{20} 1,1474. 20 *г* **VII** и 25 *г* $(C_2H_5)_2NH$ нагревают при 110—120° 25 час., хлоргидраты аминов растворяют в воде, эфирный экстракт щел. р-ра после промывания водой высушивают, получают **IX**, выход 68%, т. кип. 100—102°/1,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5382, d_4^{20} 0,9819. 3,6 *г* **VII**, 4 *г* CH_3COOAg и 4 *мл* CH_3COOH нагревают 6 час. при 60°, разбавляют водой, экстрагируют эфиром **VIII**, т. кип. 112—114°/2,5 *мм*, $n^{20}D$ 1,5286, d_4^{20} 1,0810. 30 *г* **IV**, 23 *г* $(CH_3CO)_2O$ и 18 *г* NC_5H_5 нагревают 6 час. при 60°, выливают в 2 *л* воды с 200 *мл* 3 н. HCl, экстрагируют эфиром **VIII**, т. кип. 108—109°/1,5—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5290, d_4^{20} 1,0815. В. Скородумов

51234. Ретропинаколиновая перегруппировка при некоторых процессах ароматизации. Муссерон, Жакье, Кристоль (Réarrangements retropinacoliques dans quelques réactions d'aromatisation. Mousseron Max, Jacquier Robert, Christol Henri), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 20, 1532—1534 (франц.)

При дегидратации 2,2-диалкилтетралолов-1 $KHSO_4$ в результате ретропинаколиновой перегруппировки образуются 1,2-диалкил-3,4-дигидронафталины, строение которых подтверждено их УФ-спектрами и дегидрированием SeO_2 в соответствующие производные нафталина. Так, из 2,2-диметил- или 2,2-диэтилтетралонов-1 получены с 80%-ными выходами 1,2-диметил-[пикрат (ПК), т. пл. 130—131° (из сп.)] и 1,2-диэтил- [ПК, т. пл. 107—108° (из сп.)] нафталины; из 2,2-тетраметилен- и 2,2-пентаметилентетралолов-1 получены 1,2,3,4-тетрагидрофенантрен, т. пл. 34° (из CH_3OH), ПК, т. пл. 111—112° (из сп.) и 1,2-циклопентеннафталин, т. пл. 40—41° (из CH_3OH), ПК, т. пл. 102° (из сп.). Аналогично 2,2-диметилинданон-1, т. пл. 46—47° (из петр. эф.), динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 184° (из бзл.-сп.), или 2,2-диэтилинданон-1, ДНФГ, т. пл. 165° (из бзл.-сп.), синтезированные взаимодействием инданона-1 (**I**) с CH_3J или C_2H_5J в присутствии *трет*-C_4H_9OK и восстановленные $LiAlH_4$ в соответствующие инданолы, превращены в 2,3-диметил- (т. кип. 115°/20 *мм*) и 2,3-диэтил- (т. кип. 92°/0,5 *мм*) индены; а 2,2-тетраметилен [ДНФГ, т. пл. 208° (из бзл.)] или 2,2-пентаметилен-[т. пл. 58° (из бзл.-петр. эф.), ДНФГ, т. пл. 228—229° (из бзл.), оксим, т. пл. 187° (из бзл.)] инданоны-1, синтезированные с 50%-ными выходами р-цией **I** с 1,4-дибромбутаном или 1,5-дибромпентаном превращены в 1,2,3,4-тетрагидрофлуорен, т. пл. 58—59° (из сп.), дегидрированный над Pd/C в флуорен, и 2,3-циклопентенинден, дегидрированный в бензазулен-1,2. 1,2-дигидро-, 1-метил-3,4-дигидро- и 1-этил-3,4-

дигидронафталины дегидрированы SeO_2 в нафталин и 1-метил- и 1-этилнафталины. При дегидрировании SeO_2 2-метил- (II) или 2-этил-3,4-дигидронафталина (III) получены: из II — 2-метилнафталин, выход 60%, т. пл. 34—35° (из петр. эф.); ПК, т. пл. 115—116° (из сп.), и нафтальдегид-2, выход 10%, т. пл. 61° (из бзл.-петр. эф.), ДНФГ, т. пл. 253—254° (из ксилола), и из III — 2-этилнафталин; ПК, т. пл. 77° (из сп.), и β-нафтилметилкетон, т. пл. 56° (из бзл.-петр. эф.), ДНФГ, т. пл. 262° (из ксилола). Д. Витковский

51235. К вопросу о получении α-алкилнафталинов. Сергиевская С. И., Сафонова Т. С., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 12, 3479—3485

Дегидратацией α-(1-оксиэтил)- (**Iа**), α-(1-оксипропил)- (**Iб**), α-(2-оксиизопропил)- (**Iв**) или α-(1-оксибутил)- (**Iг**) нафталинов $KHSO_4$ в присутствии гидрохинона и последующим гидрированием образующихся α-винил- (**IIа**), α-(пропенил-1)-(**IIб**), α-(пропенил-2)- (**IIв**) и α-(бутенил-)- (**IIг**) нафталинов синтезированы с хорошими выходами α-этил- (**IIIа**), α-пропил- (**IIIб**), α-изопропил- (**IIIв**) и α-бутил- (**IIIг**) нафталины, не содержащие β-изомеров и полиалкилнафталинов. **Iг** дегидратирован также перегонкой в вакууме над KOH, причем часть в-ва изомеризуется, при окислении образующейся смеси $KMnO_4$ в ацетоне образуются α-нафтойная (**IV**) (64,5%), α-нафтилуксусная (19,1%) к-ты и α-нафтилметилкетон (7%); при гидрировании же этой смеси получен **IIIг** с несколько пониженным выходом. **Iа — г** синтезированы по Гриньяру из α-$C_{10}H_7Br$. К 6 *г* Mg добавляют 51,8 *г* α-$C_{10}H_7Br$ в 0,2 *л* эфира и 0,1 *мл* CH_3J, затем р-р 20,6 *г* C_3H_7CHO в 0,1 *л* эфира и получают **Iг**, выход 92%, т. кип. 130—131°/1 *мм*; пикрат, (ПК), т. пл. 51—52° (из сп.). 38,5 *г* **Iа** быстро перегоняют при 1 *мм* над 6,2 *г* $KHSO_4$ и 0,25 *г* гидрохинона и получают **IIа**, т. кип. 93—94°/1 *мм*; ПК, т. пл. 101°. Аналогично получены (указаны т. кип. в °С/*мм* и т. пл. ПК в °С): **IIб**, 98—100/1, 110—111; **IIв**, 122—123/10, 89—90. 26 *г* **Iг**, 8 *г* $KHSO_4$ и 0,14 *г* гидрохинона нагревают 1,5 часа при 140—145°/30 *мм*, перегоняют и получают **IIг**, 143—145/30, 91—92 (из сп.); 26,6 *г* **IIа** в 0,2 *л* спирта гидрируют над 5 *г* скелетного Ni и получают (здесь и далее указаны выход в %, т. кип. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20} и т. пл. ПК в °С): **IIIа**, 75 109/9, 1,6070, 1,0280, 99; аналогично получены **IIIб**, 78,6, 114—114,5/6, 1,6001, 0,9902, 93; **IIIв**, 80, 131—131,5/10, —, —, 86; **IIIг**, 95,6, 148,5—149/13, —, 0,9756, 64—65. При окислении **IIIг** $KMnO_4$ образуется только **IV**. Д. Витковский

51236. О синтезе 1,5-дивинилнафталина. Штефан (Notiz über die Synthese des 1,5-Divinyl-naphthalins. Stephan Rudolf), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 296—298 (нем.)

Каталитическим гидрированием или действием $LiAlH_4$ 1,5-диацетилнафталин (I) восстановлен в 1,5-*бис*-(α-оксиэтил)-нафталин (II), который превращен в 1,5-*бис*-(α-бромэтил)-нафталин (III). Дегидратацией II получен 1,5-дивинилнафталин (IV). К р-ру 10 *г* **I** в 500 *мл* спирта добавлен 1 *мл* 30%-ного NaOH, смесь гидрировали над 10 *г* скелетного Ni, получен **II**, выход ~100%, т. пл. 222° (из хлф.). При действии $LiAlH_4$ на **I** в смеси эфира и C_6H_6 также образуется **II**. Р-р 6,5 *г* **II** в 200 *мл* $CHCl_3$ медленно обработан 5,5 *г* PBr_3, выделено 10 *г* **III**, т. пл. 175° (из хлф.). Р-р 10,8 *г* **II** в 250 *мл* пиридина пропустили за 40 мин. через трубку с Al_2O_3 при 400°/40 *мм*; после разбавления водой выделен **IV**, выход 30%, т. пл. 56° (из сп.); тетрабромид, т. пл. 200° (из хлф.). А. Берлин

51237. О бенз- и нафтоиндантрионах. Мейер, Лоттер (Über Benzo- und Naphthoindantrione. Meier Richard, Lotter Hans Georg), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 222—228 (нем.)

С целью получения в-в типа нингидрина синтезированы 4,5-(**I**) и 5,6-бензиндантрион-1,2,3 (**II**), исходя из диметиловых эфиров нафталиндикарбоновой-1,2 и -2,3 к-ты (**III—IV**) через 4,5- и 5,6-бензиндандион-1,3 (**V—VI**). Аналогично, из диметиловых эфиров антраценди-карбоновой-1,2 и -2,3 к-ты (**VII—VIII**) получены нафто-(2′,3′-4,5)- и нафто-(2′,3′-5,6)-индандион-1,3 (**IX—X**), при окислении которых не удалось выделить соответствующие трионы. При действии HNO_3 на **V** образуется, вероятно, 2-окси-*бис*-(1,3-диоксо-4,5-бензинданил-2) (**XI**). Из 12 *г* **III** (т. пл. 84—85°), 25 *г* этилацетата, 30 *мл* ксилола и 4 *г* Na (2 часа, кипячение) синтезирован **V**, выход 73%, т. пл. 174—175° (разл.; из сп.); 2,2-дибромид (**XII**), т. пл. 243—245° (разл.) 2-изонитрозо-**V**, т. пл. 221—223 (разл.; из CH_3OH или ацетона). Так же, из **IV** (т. кип. 141—145°/1 *мм*, т. пл. 48—50°) получен **VI**, выход 79%, т. пл. 223—225° (разл.; из бзл.); 2,2-дибромид, т. пл. 272—273° (разл.). Смесь р-ра 5 *г* **V** в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 2,8 *г* SeO_2 нагревали 6 час. при 150°; после фильтрования и отгонки р-рителя с паром выделен **I** · H_2O, выход 53%, т. пл. безводн. **I** 244—246° (разл.); кроме того, получено 1,2 *г*, вероятно, *бис*-(1,3-диоксо-4,5-бензинданила-2), т. пл. 265—266° (разл.; из ацетона). Из 5,7 *г* **VI** в 100 *мл* $C_6H_5NO_2$ и 3,3 *г* SeO_2 (15 час., 150°) получен **II** · H_2O, выход 23%, т. пл. безводн. **II** 279—282° (разл.). К р-ру 3,5 *г* **VII** (т. пл. 114—115°) в 7 *мл* этилацетата и 10 *мл* C_6H_6 прибавлен 1 *г* Na и смесь кипятили 12 час.; осадок нагрет с 100 *мл* конц. HCl (5 час., 100°) и продукт р-ции возогнан при 140—150°/1 *мм*; получен **IX**, выход 48%, т. пл. 246—247° (разл.; из бзл.). Аналогично, из **VIII** (т. пл. 117—118°) синтезирован **X**, очищ. возгонкой при 170—180°/1 *мм*, выход 35%, т. пл. 249—251° (разл.; из $CH_3COC_2H_5$). Окислением 0,5 *г* **X** 0,25 *г* SeO_2 в 50 *мл* диоксана получено в-во состава $C_{17}H_8O_3$, т. пл. 343—346 (разл.). Р-р 2 *г* **V** в 80 *мл* лед. CH_3COOH обработан 2 *мл* дымящей HNO_3 (20 мин., 58—60° и 1 час, 20°); выделено 1,4 *г* **XI**, т. пл. 207—210° (разл.; из ацетона). При бромировании **XI** в лед. CH_3COOH (100°) образуется **XII**. При р-ции 2,2 ммоля **I** · H_2O в 200 *мл* воды с 5,5 ммоля аланина (20 мин., медленная перегонка в CO_2) выделено 1,1 ммоля CH_3CHO в виде 2,4-динитрофенилгидразона и 0,4 *г* красно-фиолетового в-ва $C_{26}H_{13}O_4N$, т. разл. от 330°. Аналогично реагирует **II** · H_2O с образованием темно-коричневого в-ва того же состава, т. разл. от 325°. А. Берлин

51238. О стереоизомерных N-этилированных гексагидроантраниловых кислотах. Хюниг, Каханек (Über die stereoisomeren N-äthylierten Hexahydro-anthranilsäuren. Hünig Siegfried, Kahanek Herbert), Chem. Ber., 1957, **90**, № 2, 234-238 (нем.)

Исследованы *цис-* и *транс*-формы N-этилгексагидро-антраниловой (I) и N,N-диэтилгексагидроантраниловой к-ты (II). При нагревании 13,7 *г* этилового эфира (ЭЭ) *транс*-гексагидроантраниловой к-ты, 30 *г* $(C_2H_5)_2 \cdot SO_4$, 16 *г* $CaCO_3$ и 80 *мл* C_6H_5Cl 8 час. получен ЭЭ *транс*-I (III), выход 78%, т. кип. 111—113°/11 *мм*; *транс*-I, т. пл. 231—232° (из CH_3OH-эф.). Аналогично получен ЭЭ *цис*-I (IV), т. кип. 112—113°/12 *мм*; хлоргидрат *цис*-I, т. пл. 205—206° (из *изо*-C_3H_7OH-C_6H_{12}); *цис*-I, т. пл. 175—176° (из ацетона). Нагреванием с конц. HCl (10 час., 180—190°) *цис*-I превращен в *транс*-I. Смесь 4,3 *г* IV и 15 *г* $(C_2H_5)_2SO_4$ нагревали 7 час. при 130—140°; выделен ЭЭ *цис*-II (V), выход 73%, т. кип. 124—125°/12 *мм*, йодметилат, т. пл. 157,5° (из CH_3OH-эф.). Аналогично, из III получен ЭЭ *транс*-II (VI), т. кип. 124—125°/12 *мм*; *транс*-II, т. пл. 92—93° (из этилацетата). При нагревании с конц. HCl (10 час., 150—160°) не кристаллич. *цис*-II превращена в *транс*-II. Термич. отщепление $(C_2H_5)_2NH$ от V в $C_6H_5CH_2OH$ при 154° протекает в 3,2 раза быстрее, чем от VI. А. Б.

51239. Действие гриньяровых реактивов на 9,9′-диантронилиден и 9,9′-диантронил. Абдель Фатта

Али Измаил, Заки Мохаммед эль-Шафей (The action of Grignard reagents on dianthron-9-ylidene and dianthron-9-yl. Abdel Fattah Aly Ismail, Zaki Mohammed El-Shafei), J. Chem. Soc., 1957, Febr., 796—799 (англ.)

При действии RMgX (I—IV) (I R = C_6H_5; II R = $C_6H_5CH_2$; III R = *n*-ClC_6H_4; IV R = α-$C_{10}H_7$) на 9,9′-диантронил (V) получены карбинолы $RR'C(C_6H_4)_2$-$CHCH(C_6H_4)_2CR''R'''$ (VI—IX) (VI R = R″ = C_6H_5, R′ = = R‴ = OH; VII R = $C_6H_5CH_2$, R′ = OH, R″, R‴ = O; VIII R = R″ = *n*-ClC_6H_4, R′ = R‴ = OH; IX R = R″ = α-$C_{10}H_7$, R′ = R‴ = OH). При дегидратации IX образуется 9,9′-ди-(10-α-нафтилантрил) (X). Из 9,9′-диантронилидена (XI) и III синтезирован 10,10′-ди-*n*-хлорфенил-10,10′-диокси-XI (XII). Действием $LiAlH_4$ XI превращен в 10,10′-дигидро-9,9′-диантрилилен (XIII). Приведены кривые УФ-спектров X и 9,9′-диантрила. К р-ру I (из 1,1 *г* Mg, 7,2 *г* C_6H_5Br и 25 *мл* эф.) прибавлено 50 *мл* C_6H_6 и постепенно 5 *г* V; после кипячения 4 часа с медленной отгонкой эфира обычным путем выделено 5,2 *г* VI, т. пл. 285° (из этилацетата); диацетат, т. пл. 140° (из толуола). Аналогично, из V и II (1 моль: 3 моля) получен VII, т. пл. 178° (из толуола-бзн.); моноацетат, т. пл. 170° (из CH_3OH), из V и III синтезирован VIII, т. пл. 298° (разл.; из толуола), а из V и IV—IX, т. пл. > 300°. При попытке ацетилирования $(CH_3CO)_2O$ в CH_3COOH (3 часа) IX получен X, т. пл. > 330° (из толуола). При действии III на XI получен XII, т. пл. > 300° (разл.; из толуола). Из 3 *г* XI в 100 *мл* C_6H_6 и 1,2 *г* $LiAlH_4$ в 100 *мл* эфира (3 часа, кипячение) получено 2,5 *г* XIII, т. пл. 328° (из бзл.). А. Б.

51240. Синтез производных 2,2′-диметил-4,5,4′,5′-тетраметоксидифенила и превращение их в производные 2,3,6,7-тетраметоксифенантрена. Келе, Матарассо-Чирухина (Synthèse de dérivés du diméthyl-2.2′-tétraméthoxy-4.5.4.5′ biphényle; passage à des dérivés du tétraméthoxy-2.3.6.7-phénanthrène. Quelet Raymond, Matarasso-Tchiroukhine Elisabeth), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 4, 467—470 (франц.)

При кипячении с разб. CH_3COOH (3 : 1) 2,2′-дихлор-4,5,4′5′-тетраметоксидифенил (I) (РЖХим, 1956, 46928) образуется вместо ожидаемого гликоля продукт его дегидратации — соответствующая циклич. окись (II), выход 70%, т. пл. 258° (из бзл.). Аналогично протекает гидролиз I в щел. среде. II кипятят 3 часа с $K_2Cr_2O_7$ (1 : 1 по весу) в 90%-ной CH_3COOH, разбавляют водой и отделяют диальдегид — 4,5,4′,5′-тетраметокси-2,2′-диметилальдифенил (III), выход 60%, т. пл. 215° (из ксилола); диоксим, т. пл. 295—296° (из CH_3OH); бис-дифенилгидразон, т. пл. 263—264° (из CH_3COOH-CH_3OH). III образуется также при окислении I по методу Соммле. Если окисление II проводить 1 час в лед. CH_3COOH (II : $Na_2Cr_2O_7$, 1 : 10), то образуется 2,3,6,7-тетраметоксифенатренхинон (IV), т. пл. 262° (из анизола); хиноксалиновое производное (из IV и *о*-$C_6H_4(NH_2)_2$), т. пл. 276° (из CH_3COOH). IV восстанавливают смесью $LiAlH_4$ + LiH в тетрагидрофуране и выделяют 2,3,6,7-тетраметокси-9,10-дигидродиоксифенантрен, т. пл. 202—203° (из бзл.); диацетат, т. пл. 205—206° (из CH_3OH). Аналогичное восстановление III приводит к 4,5,4′,5′-тетраметокси-2,2′-диметилолдифенилу (V), выход 70%; полугидрат, т. пл. 128° (из бзл.); V, т. пл. 136—137° (вторичное плавление); диацетат, т. пл. 99—100°. И. Леви

51241. Синтез эфиров β-формилпропионовой кислоты из фурфурола. Сёно, Хатихама (フルフラールから β-ホルミルプロピオン酸エステルの合成. 荘野利之, 八浜義和), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 692—693 (японск.)

Предложен метод синтеза эфиров β-формилпропионовой к-ты $OHC(CH_2)_2COOR$ (I) из фурфурола (II) через β-формилдихлор (III) или β-формилдибромакриловую к-ту (IV) и лактон R′OCHCX=CXCOO (V). Последний синтезирован при обработке III или IV R′OH в присутствии к-ты. Дегалоидированием с последующим восстановлением скелетным Ni (VI) или Ni на кизельгуре (VII) V превращают в I. III, т. пл. 125°, IV, т. пл. 120°, полученные из II, и R′OH кипятят 20 час. в р-ре C_6H_6 или $C_6H_5CH_3$ в присутствии конц. H_2SO_4, получают V (приведены R′, X, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С, $n^{20}D$, d_4^{20}): CH_3, Cl, 64, 106—108/6, —, 1,4952, 1,4701; C_2H_5, Cl, 88, 87—88/4, —, 1,4856, 1,3677; *изо*-C_3H_7, Cl, 74, 109—111/6, 23—24, —, —, C_4H_9, Cl, 62, 99—101/4, —, 1,4789, 1,2760; $C_6H_5CH_2$; Cl, 17, 169—173/4, —, 1,6019, 1,0615; тетрагидрофурфурил, Cl, 74, 136—140/4, —, 1,5072, 1,3847; CH_3, Br, (Va), 93, 105/3, 48,5—49,5, —, —; C_2H_5, Br, (Vб), 95, 120—121/5, 48—49, —, —; *изо*-C_3H_7, Br, 77, 100—102/0,2, 21—22, 1,5109, 1,7557; C_4H_9, Br, 58, 110—113/0,3, —, 1,5091, 1,6087; $C_6H_5CH_2$, Br, 20, 167—170/0,4, —, 1,6041, 1,1226; тетрагидрофурфурил, Br, 53, 158—160/0,3, 49—50, —, —. Описаны следующие I (приведены R, выход в %, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С 2,4-динитрофенилгидразона I, *г* V, *мл* R′OH, давл. H_2/*ат*, т-ра р-ции, катализатор): CH_3, 44,8, 77—80/12, 133—133,5, 27,1, 50, 42, 130°, VI; C_2H_5 (из Va), 35,3, 83—86/12, 110,5—111,5 (семикарбазон, т. пл. 135°, 19,6, 70, 67, 130, VII; C_2H_5 (из Vб), 63,6, —, —, 143, 250, 80, 122, VI; *изо*-C_3H_7, 7,6, 80—85/6, 131—132, 30, 50, 60, 119, VI). И. Леви

51242. Исследование 4-хлорбутанола-1 и гликолей-1,5. Кризан (Contribution à l'étude du chloro-4-butanol-1 et des glycols 1-5. Crisan Cornel), Ann. chimie, 1956, 1, mai-juin, 436—474 (франц.)

4-хлорбутанол-1 (I) в виде легко гидролизуемого 1-хлор-4-тетрагидропиранилоксибутана (II) является удобным исходным материалом в различных отраслях органич. синтеза. Исследованы р-ции II со спиртами, KCN, малоновым эфиром (III) и вторичными аминами, р-ции гриньяровского соединения, полученного из II (IIa) с альдегидами и кетонами, и свойства синтезированных этим путем гликолей-1,5. I получается гидролизом метанольным р-ром HCl его ацетата, образующегося с почти колич. выходом при р-ции (т-ра < 35°) тетрагидрофурана (IV) с CH_3COCl, и превращается в II (выход 93%, т. кип. 114°/12 *мм*, $n^{22}D$ 1,4596, d_4^{24} 1,0648) взаимодействием с 2,3-дигидропираном (V) при т-ре < 25°. II легко реагирует с C_2H_5ONa, C_4H_9ONa, $NH(C_2H_5)$ или KCN, образуя 4-этокси-(VIa), 4-бутокси-(VIб), 4-диэтиламино- и 4-циано-(VIв)-1-тетрагидропиранилоксибутаны, гидролизуемые в 4-этокси-(VIIa), 4-бутокси-(VIIб) и 4-диэтиламино-(VIIв)-бутанолы-1 и ω-оксивалериановую к-ту; конденсируется с III в ω-тетрагидропиранилоксибутилмалоновый эфир (VIII). IIa дает с Mg нормальный реактив Гриньяра, образующий с уксусным, масляным и кротоновым альдегидами или акролеином вторичные спирты $O(CH_2)_4CHO(CH_2)_4CH(OH)R$ (IX, где R = CH_3 (IXa), C_3H_7 (IXб), CH=$CHCH_3$ (IXв), CH=CH_2 (IXг); при аналогичной р-ции IIa с $C_6H_{13}CHO$ или C_6H_5CHO вследствие неустойчивости образующихся тетрагидрофуранилоксипроизводных получаются соответственно ундекан-(Xa) и 1-фенилпентан- (Xб)-диолы-1.5. В аналогичных условиях с $(CH_3)_2CO$, $CH_3COC_2H_5$ или $(C_2H_5)_2CO$ получены третичные спирты $O(CH_2)_4CHO$-$(CH_2)_4C(OH)RR'$ (XI, где RR′ = CH_3, CH_3 (XIa), CH_3, C_2H_5 (XIб), C_2H_5-C_2H_5 (XIв); продукт конденсации IIa с окисью мезитила дегидратируется в 2,4-диметил-8-тетрагидропиранилоксиоктадиен-2,4 (XII); гидролизом продукта конденсации 2 молей IIa с 1 молем

$HCOOC_2H_5$ синтезирован нонантриол-1,5,9 (**XIII**). **IIa** реагирует также с хлорметиловыми эфирами: CH_3OCH_2Cl, $C_2H_5OCH_2Cl$ или $C_4H_9OCH_2Cl$, образуя 1-метокси-(**XIVa**), 1-этокси-(**XIVб**) и 1-бутокси-(**XIVв**)-5-тетрагидропиранилоксипентаны, гидролизующиеся H_3PO_4 в **V** и 1-метокси-(**XVa**), 1-этокси-(**XVб**) и 1-бутокси-(**XVв**)-пентанолы-5; с $CH_2{=}CHCH_2Br$ или $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$ **IIa** дает 7-тетрагидропиранилокси-(**XVIa**) и 2-метил-7-тетрагидропиранилокси-(**XVIб**)-гептены-1, также гидролизующиеся H_3PO_4 в **V** и гептен-6-ол-1 (**XVII**) и 2-метилгептен-1-ол-7 (**XVIII**). **XVII** бромирован в 2-бромгептен-1-ол-7 (**XIX**), превращенный действием $NaNH_2$ в жидком NH_3 в гептен-6-ол-1, выход 75%, т. кип. 87,5°/14 *мм*, $n^{22}D$ 1,4515, d_4^{22} 0,892; фенилуретан (ФУ), т. пл. 56° (из петр. эф.). С $C_6H_5CH_2Cl(Br)$ **IIa** образует, после гидролиза продукта конденсации H_3PO_4, 1-фенилпентанол-5, выход 37%, т. кип. 146°/19 *мм*, $n^{20}D$ 1,5304, d_4^{20} 0,993; ФУ, т. пл. 67° (из петр. эф.). **IXa, б** гидролизованы в гександиол-1,5 (**XX**) и октандиол-1,5 (**XXI**), легко дегидратирующиеся и циклизующиеся при действии H_2SO_4 или H_3PO_4 в α-метил-(**XXIIa**) и α-пропил (**XXIIб**)-тетрагидропираны; **Xa** превращен аналогично в α-*н*-гексилтетрагидропиран (**XXIIв**). При гидролизе **XIa-в** H_3PO_4 в вакууме получаются (здесь и в дальнейшем указано в-во, выход в % и т. кип. в °С/*мм*): 2-метил-(**XXIIIa**, 75, 93/0,5 $n^{22}D$ 1,4556, d_4^{22} 0,967) и 2-этил-(**XXIIIб**, 63, 103/05, $n^{19}D$ 1,4605, d_4^{19} 0,961)-гександиолы-2,6 и 3-этилгептандиол-3,7 (**XXIIIв**, 73, 106—107/0,4, $n^{18}D$ 1,4660, d_4^{18} 0,958). Если **XIa-в** перегоняют в присутствии незначительного кол-ва H_3PO_4, то в результате дегидратации образующихся диолов получаются 2-метилгексен-2-ол-6, 84, 79/151, $n^{18}D$ 1,4482, d_4^{18} 0,861; ФУ, т. пл. 36° (из петр. эф.), смесь 3-метилгептан-2- и 3-метилгептен-3-олов-7, 95—96/18, $n^{18}D$ 1,4311, d_4^{18} 0,862, и 3-этилгептен-2- и 3-этилгептен-3-олов-7, 106—108/18, $n^{18}D$ 1,4577, d_4^{17} 0,870, перегонкой которого или **Xб** с H_3PO_4 получены 2,2-диметил-(**XXIVa**) и 2-метил-2-этил-(**XXIVб**), 2,2-диэтил-(**XXIVв**) и 1-фенил-(**XXIVг**)-тетрагидропираны. **IXг** гидролизован в сравнительно устойчивый гептен-6-диол-1,5 (**XXV**). **IXв** в аналогичных условиях превращается в октадиен-4,6-ол-1 (**XXVI**); соответствующие производные третичных спиртов, напр., $O(CH_2)_4CHO(CH_2)_4C(OH)(CH_3)CH{=}{=}C(CH_3)_2$ (**XXVII**) при гидролизе H_3PO_4 дают только продукты циклизации; но при нагревании **XXVII** с $(CH_3CO)_2O$ получен ацетат 2,4-диметилоктадиен-2,4-ола-8- (**XXVIII**). **XXVI** циклизован при перегонке с H_3PO_4 в 2-винилтетрагидропиран, 58, 131—133/755, $n^{22}D$ 1,4446, d_4^{22} 0,855, но алкенилтетрагидропираны могут быть получены и непосредственно нагреванием соответствующих гомологов **IXг** с каталитич. кол-вом H_3PO_4 при 15 *мм*; этим путем синтезированы 2-пропенил-(50, 55/18, $n^{20}D$ 1,4526, d_4^{20} 0,886) и 2-метил-2-изокротил (46, 69/17, $n^{22}D$ 1,4568, d_4^{22} 0,884)-тетрагидропираны. Взаимодействием на холоду этилвинилового эфира и **I** синтезирован 1-этокси-1-(4-хлорбутокси)-этан, 25, 87/13, $n^{23,5}D$ 1,4280, d_4^{24} 1,4280, и 1-(ди-4-хлорбутокси)-этан, 36, 150/12, $n^{22}D$ 1,4550, d_4^{23} 1,0764. Р-р 10 *г* Na в 0,2 *л* спирта или C_4H_9OH и 38,4 *г* **II** кипятят 4 часа и получают **VIa**, 98 118/12, $n^{22}D$ 1,4400, d_4^{22} 0,9532, или **VIб**, 82, 144—145/12, $n^{18}D$ 1,4438, d_4^{20} 0,9387. К р-ру 26 *г* KCN в 35 *мл* воды добавляют последовательно 120 *мл* спирта, немного CuCN и 57,6 *г* **II**, кипятят 6 час. и выделяют **VIв**, 33, 95/0,2, $n^{20}D$ 1,4544, d_4^{20} 1,009. 12 *г* **VIa** или **б**, 0,12 *г* 85-ной H_3PO_4 нагревают 2 часа при 175—200°, перегоняют и получают **VIIa**, 90, 83/16, $n^{20}D$ 1,4229, d_4^{20} 0,9038, или **VIIб**, 87, 106/17, $n^{20}D$ 1,4303, d_4^{20} 0,8923. 0,1 моля **II** и 0,15 моля $NH(C_2H_5)_2$ нагревают 14 час. при 160—165°, смешивают с 5 н. HCl, извлекают эфиром, насыщают KOH и извлекают **VIIв**, 83, 101—102/15, $n^{24}D$ 1,4472, d_4^{24} 0,879. Смесь C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 230 *мл* спирта) с **III** и 19,2 *г* **II** кипятят 4 часа, продукт перегоняют и получают **VIII**, 38, 154/0,5, $n^{20}D$ 1,4511, d_4^{20} 1,057. К 4,86 *г* Mg в **IV** приливают несколько капель C_2H_5Br и немного **II**, нагревают до начала р-ции, приливают по каплям 0,2 моля **II** в 38 *мл* **IV**, нагревают, постепенно приливают р-р 0,2 моля CH_3CHO в **IV**, кипятят 1 час, гидролизуют смесью 20 *г* NH_4Cl с 200 *г* льда и из водн. слоя извлекают эфиром **IXa**, 65, 104—105/0,4, $n^{24}D$ 1,5482, d_4^{24} 0,9926. Аналогично получают **IXб**, 84. 111—112/0,8, $n^{20}D$ 1,4602, d_4^{20} 0,975; **IXв**, 88, 121/0,2, $n^{17}D$ 1,4733, d_4^{17} 0,997; **IXг**, 88, 118—121/0,4, $n^{18}D$ 1,4702, d_4^{18} 1,008, **Xa**, 40, 136/0,2, $n^{21}D$ 1,4582, d_4^{21} 0,914; **Xб**, 71, 155/0,6, $n^{24}D$ 1,5356, d_4^{24} 1,080; **XIa**, 67, 107/0,2, $n^{23}D$ 1,4590, d_4^{23} 0,980: **XIб**, 56, 111/0,2, $n^{17}D$ 1,4632, d_4^{17} 0,8839; **XIв**, 52, 119—121/0,2, $n^{19}D$ 1,4653, d_4^{19} 0,981, и **XII**, 52, 103—104/0,2 $n^{18}D$ 1,4810, d_4^{18} 0,934. Конденсируют 0,4 моля **IIa** и 0,2 моля $HCOOC_2H_5$ в **IV**, продукт гидролизуют H_3PO_4 (см. выше) и превращают в триацетат **XIII**, 150/0,2, $n^{22}D$ 1,4447, d_4^{24} 1,059. Аналогично из 0,2 моля **IIa** и 0,15 моля соответствующих хлорметиловых эфиров получают **XIVa**, 88, 133/19, $n^{23}D$ 1,4438, d_4^{23} 0,969; **XIVб**, 90, 136/17, $n^{19}D$ 1,4458, d_4^{20} 0,961 и **XIVв**, 71, 110/0,4, $n^{23}D$ 1,4436, d_4^{23} 0,930. **XIVa-в** нагревают (2—3 часа, 180—220°) с 1%-ной H_3PO_4, продукт перегоняют и получают **XVa**, 85, 100/21, $n^{26}D$ 1,4262, d_4^{25} 0,919; **XVб**, 85, 110—111/20, $n^{20}D$ 1,4299, d_4^{21} 0,901, или **XVв**, 80, 129/20, $n^{26}D$ 1,4353, d_4^{24} 0,892. Конденсируют (см. **IXa**, нагревание 2 часа) 0,2 моля **IIa** и 0,2 моля $CH_2{=}CHCH_2Br$ или $CH_2{=}C(CH_3)CH_2Cl$ и получают **XVIa**, 53, 95—97/1, или **XVIб**, 61, 128—129/13, $n^{21}D$ 1,4545, d_4^{21} 0,917, которые гидролизуют (см. **XV**) в **XVII**, 89, 79—80/16, $n^{20}D$ 1,4400, d_4^{20} 0,851; ацетат, 90, 85—86/21, $n^{19}D$ 1,4293, d_4^{19} 0,907; ФУ, т. пл. 41,5° (из петр. эф.), и **XVIII**, 84, 89—90/14, $n^{23}D$ 1,4489, d_4^{23} 0,853; ФУ, т. пл. 34,5° (из петр. эф.). К охлаждаемому эфир. р-ру **XVII** приливают при т-ре $< 15°$ 0,332 моля Br_2, оставляют на 2 часа и получают **XIX**, 70, 116/12, $n^{16}D$ 1,4902, d_4^{16} 1,295. Гидролизуют (см. **VIIa**) **IXa, б** и получают **XX**, 85, 135/16, $n^{20}D$ 1,4528, d_4^{20} 0,971, и **XXI**, 88, 145—148/15, $n^{16}D$ 1,4500, d_4^{16} 0,946. 7,2 *г* **XX**, **XXI** или **Xa** и 0,7 *г* 85%-ной H_3PO_4 медленно перегоняют и из дистиллата извлекают эфиром **XXIIa**, 48, 103—104/759, $n^{20}D$ 1,4182; **XXIIб**, 31, 152—153, $n^{19}D$ 1,4328, или **XXIIв**, 30, 103/19, $n^{18}D$ 1,4448. Аналогично получают **XXIVa**, 86, 118—120, $n^{20}D$ 1,4264, d_4^{18} 0,865; **XXIVб**, 78, 145—146/755, $n^{22}D$ 1,4362, d_4^{22} 0,878; **XXIVв**, 80, 61/17, $n^{21}D$ 1,4438, d_4^{22} 0,880 и **XXIVг**, 70, 115/13, $n^{16}D$ 1,5286, d_4^{16} 1,017. 11 *г* **IXг** или **XIв** и 0,1 *г* H_3PO_4 перегоняют в течение 3 час. в вакууме при 180—220° и получают **XXV**, 93, 105—107/0,6, $n^{16}D$ 1,4963, d_4^{16} 0,989, или **XXVI**, 40, 105—106/18, $n^{22}D$ 1,4878, d_4^{22} 0,892. 12 *г* **XXVII** и 8 *г* $(CH_3CO)_2O$ кипятят 6 час., перегоняют и получают **XXVIII**, 61, 115—118/13, $n^{21}D$ 1,4617, d_4^{22} 0,958. Д. В.

51243. Изучение синтезов производных кумарина. V. Синтез производных кумаринкарбоновой-3 кислоты. VI. Синтез производных нитрокумаринкарбоновой-3 кислоты. VII. Синтез производных аминокумаринкарбоновой-3 кислоты. VIII. Наркотическое и снотворное действие производных кумаринкарбоновой-3 кислоты. IX. Метаболизм производных кумаринкарбоновой-3 кислоты. Итибагасе (クマリン誘導體の合成研究.第5報.クマリン-3-カルボン酸誘導體の合成.第6報.ニトロクマリン-3-カルボン酸誘導體の合成.第7報.アミノクマリン-3-カボン酸誘導體の合成.第8報.クマリン-3-カボン酸誘導體の鎮靜催眠作用について.第9報.クマリン-3-カボン酸誘導體の生體內變化について.一番ヶ瀬尙), 薬學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 12, 1477—1480, 1480—1482, 1483—1486, 1486—1489, 1489—1491 (японск.; рез. англ.)

V. Кумаринкарбоновая-3 к-та (**I**), т. пл. 190°, получена конденсацией салицилового альдегида (**II**) и малоновой к-ты (**III**) в присутствии аминов (**IV**). Установлено, что наилучший выход **I** достигается при соотношении **II** : **III** : **IV** = 1 : 2 : 1 с первичными **IV** и 1 : 1 : 2 с вторичными **IV**. С третичными **IV** выход **I** очень низок. Наилучшим из применяемых **IV** оказался анилин (**IVa**). Отмечено, что р-ция идет через промежуточные 2-оксибензилиденанилин (**V**), -*n*-толуидин и -*бис*-пиперидин (т. пл. 85,5°), образующиеся в результате конденсации **II** и соответствующего **IV**. Изучена зависимость выхода **I** от времени р-ции, применяемого **IV** и его кол-ва.

VI. 6-нитро-**I** (**VIa**) получена из 5-нитро-**II** (**VII**) и **III** по методу, описанному в сообщении V. Установлено, что на выход **VIa** влияет время р-ции и кол-во **IVa**. Лучший выход **VIa** (0,9 *г* из 1 *г* **VII**) достигнут при соотношении **VII** : **III** : **IVa** = 1 : 1 : 1/8. Этим же путем получены 5-нитро-**I** (**VIб**), 7-нитро-**I** (**VIв**) и 8-нитро-**I** (**VIг**). Синтез **VIa** идет через промежуточный 5-нитро-**V**, т. пл. 131°, который подвергается дальнейшей конденсации под действием избытка **III** или HCl (к-ты). Приведены т. пл. в °С **VI** (разл.) (в скобках т. пл. их этиловых эфиров): **VIa**, 235 (198); **VIб**, 198, (118); **VIв**, 215, (173); **VIг**, 190 (160); 3-нитро-**V**, т. пл. 134°.

VII. Синтезирована 6-амино-**I** (**VIII**): 5-ацетиламиносалициловую к-ту восстанавливают 2%-ной амальгамой ртути в присутствии **IVa** до 2-окси-5-ацетиламинобензилиденанилина, т. пл. 185,5°, который конденсацией с **III** или ее эфиром превращают в 6-ацетиламино-**I** (**IX**), т. пл. 258,5° (разл.), или ее эфир (**X**), т. пл. 202°. **IX** и **X** гидролизуют разб. HCl до **VIII**, т. пл. 228°, или эфира **VIII**, т. пл. 157—158°. **VIII** и эфир **VIII** получены также из **VIa** и ее эфира восстановлением. Аналогично, из 4-аминосалициловой к-ты были синтезированы 2-окси-4-ацетиламинобензилиденанилин, т. пл. 161°, 7-ацетиламино-**I** (**XI** · H_2O), т. пл. 296° (разл.), безводн. **XI**, т. пл. 280—282° (разл.), 7-амино-**I** (**XII**), т. пл. 278°, этиловый эфир **XI**, т. пл. 235,5°, и этиловый эфир **XII**, т. пл. 232°. **XI** и **XII** получены также восстановлением **VIa** и ее этилового эфира соответственно.

VIII. Исследовано наркотич. и снотворное действие на мышей, а также токсичность 25 производных **I**. Установлено, что исследованные эфиры обладают некоторой активностью; при R = фенил активность меньше, чем при R = алкил; удлинение цепи вызывает уменьшение активности, аналогично действует замена разветвленной цепи на прямую. Амиды неактивны. Соединения, содержащие заместители в положении 6, оказались нетоксичными и неактивными; заместитель в положении 7 снимает исследуемые активности, но не токсичность.

IX. С целью исследования метаболизма производных кумарина этиловые эфиры **I** и **VIв** вводились мыши и в эктомированные печень и почку. Результаты опытов определялись хроматографированием флуоресцирующих в-в, находящихся в моче, печени и почках. Установлено, что эфир **VIв** подвергается в печени и почках восстановлению с одновременным гидролизом до **XII**, часть которой ацетилируется в печени; оба последних соединения обнаружены в моче. Гидролиз и другие превращения эфира **I** происходят в печени, при этом часть эфира **I** гидролизуется в **I**. Сообщение IV см. РЖХим, 1954, 42953. И. Леви

51244. Реакции с меркаптанами. III. Действие ароматических тиолов на кумарины, 4-стирилкумарины и 2-стирилхромоны. **Ахмед Мустафа, Мохамед Камель, Мохамед Али Аллам, Абдель Хамид-эль-Сайед Xapxaш, Алаа Эддин Абдель Азиз Хассан** (Reactions with mercaptans. III. Action of aromatic thiols on coumarins, 4-styrylcoumarins and 2-styrylchromones. Ahmed Mustafa, Mohamed Kamel, Mohamed Aly Allam, Abdel Hamid El-Sayed Harhash, Alaa Eldin Abdel Aziz Hassan), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 19, 5011—5016 (англ.)

С целью изучения фармакологич. действия S-содержащих соединений взаимодействием производных: кумарина (**Ia**), 4-стирилкумарина (**Iб**), 4-стирил-7,8-бензокумарина (**Iв**) и 2-(β-стирил)-хромона (**Iг**) с ароматич. тиолами (**II**) получены соответствующие аддукты: (**IIIa-ж**), (**IVa-ж**), (**Va-к**), (**VIa-з**), (**VIIa-м**), строение которых доказано разложением их 4%-ным спирт. KOH на исходные компоненты. Окислением некоторых **V** и **VI** получены соответствующие сульфоны (С). Взаимодействием 6-метилкумаринил-4-уксусной к-ты (**VIII**) с альдегидами получены 4-стирил-(**IX**) и 4-*n*-метоксистирил-6-метилкумарин (**X**). 7,8-бензокумарин (**XI**) переведен в 7,8-бензтиокумарин (**XII**), который не реагирует с **II**. При действии $N_2H_4 \cdot H_2O$ **VIIз** дает производное пиразола $o\text{-}HOC_6H_4C{=}NXC[CH_2CH(n\text{-}CH_3OC_6H_4)S(n\text{-}CH_3C_6H_4)]{=}CH$ (**XIII**, где X = NH), а с NH_2OH-производное изоксазола (**XIV**, где X = O). Нагревают 3 часа при ~ 100° 0,5 *г* **Ia-г**, 0,5 *г* **II** и 2 капли пиперидина и получают следующие **III**—**VII** (указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С): **IIIa**, 91, 110; **IIIб**, 78, 111; **IIIв**, [illegible], 151; **IIIг**, 94, 96; **IIIд**, 78, 122; **IIIe**, 89, 116; **IIIж**, 82, 115; **IVa**, 93, 65; **IVб**, 78, 95; **IVв**, 87, 103; **IVг**, 91, 157; **IVд**, 71, 110—111; **IVe**, 83, 114—115; **IVж**, 92, 100; **Va**, 94, 136; **Vб**, 74, 147; **Vв**, 70, 133; **Vг**, 89, 130—131; **Vд**, 85, 115; **Ve**, 80, 118; **Vж**, 77, 114; **Vз**, 85, 104; **Vи**, 95, 102; **Vк**, 91,

III а R = H, R′ = C_6H_5; б R = H, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; в R = H, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; г R = CH_3, R′ = C_6H_5; д R = CH_3, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; е R = CH_3, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; ж R = CH_3, R′ = $C_6H_5CH_2$; **IV** R″ = CH_3, R‴ = H; а R = R′ = C_6H_5, б R = C_6H_5, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; в R = C_6H_5, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; г R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = C_6H_5; д R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; е R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; ж R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; **V** R″ = H, R‴ = CH_3; а R = R′ = C_6H_5; б R = C_6H_5, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; в R = C_6H_5, R = *м*-$CH_3C_6H_4$; г R = C_6H_5, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; д R = *n*-$CH_3OC_6H_4$; R′ = C_6H_5; е R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; ж R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; з R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; и R = 3,4-$CH_3O(HO)C_6H_3$, R′ = C_6H_5; к R = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, R′ = C_6H_5; **VI** а R = R′ = C_6H_5; б R = C_6H_5, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; в R = C_6H_5, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; г R = C_6H_5, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; д R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = C_6H_5; е R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; ж R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; з R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; **VII** а R = R′ = C_6H_5; б R = C_6H_5, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; в R = C_6H_5, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; г R = C_6H_5, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; д R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = C_6H_5; е R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; ж R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; з R = *n*-$CH_3OC_6H_4$, R′ = *n*-$CH_3C_6H_4$; и R = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, R′ = C_6H_5; к R = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, R′ = *o*-$CH_3C_6H_4$; л R = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, R′ = *м*-$CH_3C_6H_4$; м R = 3,4-$CH_2O_2C_6H_3$, R = *n*-$CH_3C_6H_4$.

130; **VIa**, 94, 134—135; **VIб**, 74, 132; **VIв**, 76, 133; **VIг**, 87, 144: **VIд**, 89, 135—136; **VIe**, 73, 135; **VIж**, 72, 122; **VIз**, 83, 139—140; **VIIa**, 81, 81; **VIIб**, 67, 89; **VIIв**, 72, 91; **VIIг**, 79, 98; **VIIд**, 91, 74; **VIIe**, 64, 65; **VIIж**, 74, 111; **VIIз**, 78, 95; **VIIи**, 89, 121; **VIIк**, 61, 135; **VIIл**, 69, 136; **VIIм**, 84, 99. Смесь р-ра **Va** в лед. CH_3COOH с 30%-ной H_2O_2 оставляют стоять ~ 12 час. при ~ 20° и отделяют С, выход 95%, т. пл. 212°. Аналогично получены следующие С (указаны исходное в-во, выход в %, т. пл. в °С): **Vг**, 93, 215; **VIe**, 82, 180; **VIж**, 86, 175. К смеси 0,02 моля **VIII** с 0,03 моля C_6H_5CHO или *n*-$CH_3OC_6H_4CHO$ в 30 *мл* C_5H_5N прибавляют 10 капель пиперидина, нагревают 6 час. при 125—130°, охлаждают, добавляют воды до помутнения и по охлаждении получают **IX**, выход ~ 30%, т. пл. 133° (из петр. эф.),

или X, выход ~ 40%, т. пл. 164° (из бзл.-петр. эф.). Кипятят 4 часа 2 *г* **XI** и 5 *г* P_2S_5 в 40 *мл* ксилола, фильтруют смесь горячей, фильтрат упаривают и по охлаждении получают **XII**, выход 1,2 *г*, т. пл. 159° (из петр. эф.); гидразон, т. пл. 160° (из петр. эф.); оксим т. пл. 222° (из сп.). К р-ру **VIIз** в 30 *мл* спирта добавляют 1 *г* $N_2H_4H_2O$, кипятят 1 час и по охлаждении отделяют **XIII**, т. пл. 138° (из сп.); ацетат, т. пл. 109° (из сп.). Кипятят 3 часа 0,5 *г* **VIIз**, 0,1 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 30 *мл* спирта и 5 капель C_5H_5N, охлаждают, выливают в воду, добавляют разб. CH_3COOH и получают **XIV**, выход ~ 0,41 *г*, т. пл. 162° (из сп.); ацетат, т. пл. 119° (из сп.). Сообщ. II см. РЖХим, 1956, 47001. Р. Журин

51245. Синтез 2-метилхромона. Бинецкий, Кеслер (Synteza 2-metylochromonu. Biniecki Stanisław, Kesler Ewa), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 6, 503—505 (польск.)

Модификацией двух последних стадий синтеза 2-метилхромона (I) по схеме Виттига (Wittig G и др., Liebigs Ann. Chem., 1925, **446**, 155—204), получен **I** с выходом 95,5%. К 9,8 *г* *о*-оксиацетофенона в 30 *мл* этилацетата добавляют 4 *г* измельченного Na, по окончании бурной р-ции нагревают на водяной бане 4 часа, разбавляют 130 *мл* эфира, отделяют осадок Na-соли *о*-оксиацетилацетофенона, растирают его с 48%-ной CH_3COOH (75 *мл*) и получают *о*-оксиацетилацетофенон (II), выход 63,2%. 5 *г* **II** смешивают с 75 *мл* H_2SO_4, через 3 часа (обычная т-ра) добавляют 75 *мл* воды, нагревают на песчаной бане 10 мин., нейтрализуют содой и извлекают эфиром I. Л. Яновская

51246. Синтез 6-аминофлаванонов. Касихара (6-アミノフラバノン類の合成・笠原晃),山形大學紀要自然科學, Ямагата дайгаку киё (сидзен кагаку). Bull Yamagata Univ. Natur. Sci., 1956, **3**, № 4, 231—236 (японск.; рез. англ.)

Синтезированы производные 6-аминофлаванонов через производные 2′-окси-5′-ацетиламинохалкона. В качестве исходного в-ва применялся 2-окси-5-ацетиламиноацетофенон. М. Линькова

51247. Замыкание кольца халкона до флаванона в присутствии концентрированной ортофосфорной кислоты. Накадзава, Мацуура (濃オルト燐酸によるカルコンのフラバノン閉環・中澤浩一，松浦 信），薬學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 4, 469—470 (японск.; рез. англ.)

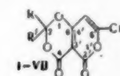
0,1 *г* 2-OH-4,6-$(OCH_3)_2C_6H_2COCH = CHC_6H_4OCH_3$-4 нагревают 5 мин. при 100° с 1 *г* 95%-ной H_3PO_4, разбавляют водой, декантируют, остаток оставляют на несколько дней в 10%-ном р-ре K_2CO_3 и получают 4′,5,7-триметоксифлаванон, выход 0,07 *г*, т. пл. 123° (из разб. сп.). Аналогично из 0,1 *г* 2-OH-4,6-$(OCH_3)_2$-3-CH_3-$C_6HCO = CHC_6H_4OCH_3$-4 (I) и 1 *г* 95%-ной H_3PO_4 получают молекулярное соединение 4′,5,7-триметокси-8-метилфлаванона (II) с H_3PO_4, т. пл. 175° (разл., из сп.-85%-ной H_3PO_4, 1 : 1); при перекристаллизации из спирта получают 0,095 *г* **II**, т. пл. 132°. 0,2 *г* **I** и 1,5 *г* полифосфорной к-ты осторожно нагревают, обрабатывают, как описано выше, и получают **II**, выход 0,16 *г*.
Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 15, 10276. K. Kitsuta

51248. Производные пентаэритрита. II. 3-галоидметил-3-оксиметилоксэтаны. Иссидоридес, Гулен, Апрахамян (Pentaerythritol derivatives. II. 3-halomethyl-3-hydroxymethyl oxetanes. Issidorides Costas H., Gulen Riza C., Aprahamian Nazar S.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 9, 997—998 (англ.)

При р-ции дихлорида (I) или дибромида (II) пентаэритрита с C_2H_5ONa в спирт. р-ре получаются с выходами 70—76% 3-хлорметил-(III) или 3-бромметил-(IV)-оксиметилоксэтаны, превращающиеся при 2-час. кипячении (или в теченье 48 час. при 20°) с конц. HCl или с 48%-ной HBr в исходные **I** и **II**; при нагревании **IV** с конц. HCl или при 30-мин. кипячении **III** с 45%-ной HJ, последующем разбавлении р-ра водой и нейтр-ции его содой, получены соответственно 2-бромметил-(**V**, выход 71%, т. пл. 95,5—96° (из CCl_4-толуола) и 2-йодметил- (выход 78%, т. пл. 95—95,5° (из CCl_4-толуола))-2-хлорметил-1,3-пропандиолы, строение которых доказано на примере **V**, синтезом из пентаэритрилбромида (**VI**), превращенного взаимодействием с C_6H_5CHO в 2-фенил-5-оксиметил-5-бромметил-1,3-диоксан (**VII**), из которого действием $SOCl_2$ получен 2-фенил-5-хлорметил-5-бромметил-1,3-диоксан, гидролизованный в **V**. К 0,31 моля **II** (т. пл. 110—111°) в 150 *мл* спирта постепенно приливают р-р C_2H_5ONa (из 7,2 *г* Na и 350 *мл* сп.), кипятят 2,5 часа, фильтруют, перегоняют и получают **IV**, т. кип. 141—143°/1—2 *мм*, $n^{20}D$ 1,5101; аналогично получают **III**, т. кип. 142—145°/4—5 *мм*, $n^{21}D$ 1,4822. 0,1 моля **VI** в 50 *мл* воды, 0,1 моля C_6H_5CHO и 0,6 *мл* конц. HCl размешивают 48 час. и отделяют **VII**, выход 69%, т. пл. 73,5—74,5° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 17,2 *г* **VII** в 4,7 *г* пиридина и 8 *мл* $CHCl_3$ приливают (2 часа, 0°) 7,2 *г* $SOCl_2$ в 8 *мл* $CHCl_3$, кипятят, затем гидролизуют (см. РЖХим, 1954, 26960) и получают **V**, выход 53%; при аналогичной обработке **II** избытком $SOCl_2$ получают 2,2-ди-(бромметил)-1,3-дихлорпропан, выход 69%, т. пл. 116,5—118° (из петр. эф.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 54339. Д. Витковский

51249. Циклические производные хлорангидрида малоновой кислоты. II. Гидролиз продуктов реакции малонилхлорида с алифатическими, циклоалифатическими и ароматическими кетонами. Малявский, Роневич (Cykliczne pochodne chlorku malonylu. II. Hydroliza produktów reakcji chlorku malonylu z ketonami alifatycznymi, cykloalifatycznymi i aromatycznymi. Malawski Marek J., Roniewicz Anna), Roczn. chem., 1956, **30**, № 1, 157—164 (польск.)

Проведен гидролиз полученных по ранее описанному методу (J. Chem. Soc., 1952, 4109) следующих производных 6′-хлор-2′,4-дикетопиран-(3′,4′-5,6)-1,3-диоксина (I); 2,2-дифенил-I (II), 2-метил-2-фенил-I (III), 2-



метил-2-этил-I (**IV**), т. разл. 111—118°, 2,2-диэтил-I (**V**), 2-метил-2-*н*-пропил-I (**VI**) и 2-спироциклопентенил-I (**VII**), т. разл. 90—98°. 0,01 моля **II—VII** нагревают в течение 20 мин. при 65—75° с 35 *мл* 2,5 н. Na_2CO_3 (в случае **II, III, V—VII** прибавляют небольшое кол-во ацетона), фильтруют и выделяют полученные Na-соли в виде масел или кристаллов (в случае **II**). Установлено, что в результате гидролиза произошло замещение хлора в положении 6′ **II—VII** на ONa-группу. Приведены т. пл. S-бензилтиурониевых солей (соответственно **IIa—VIIa**): **IIa**, 154° (разл.); **IIIa**, 156—156,5° (разл.); **IVa**, 153—154° (разл.); **Va**, 123—124° (разл.); **VIa**, 166—167°; **VIIa** 166—167° (разл.), соль с продуктом гидролиза 2,2-диметил-I, 169—170° (разл.). Сообщение I см. РЖХим, 1956, 16062. W. Tuszko

51250. Бензотиофенхиноны-4,5. Мартин-Смит, Гейтс (Benzothiophene-4,5-quinones. Martin-Smith M., Gates Marshall), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 20, 5351—5357 (англ.)

Исследованы различные способы получения 7-(цианкарбэтоксиметил)-бензотиофенхинона-4,5 (I) и его производных. Исходный 6-бромбензотиофенхинон-4,5 (II) получен окислением HNO_3 4,6-дибром-5-оксибензотиофена (III), т. пл. 94,5—96°; O-ацетильное производное, т. пл. 76,5—78° (из разб. CH_3COOH). **II** и **III** описаны ранее (см. Fries K. и др., Liebigs Ann. Chem., 1936, **527**, 83) как 3,4-дибром-5-оксибензотиофен (**IV**) и

3-бромбензотиофенхинон-4,5, но сравнение **III** с заведомым **IV** (РЖХим, 1956, 58047) и свойства **II** и **III** позволяют приписать им указанное выше строение. При конденсации с $CNCH_2COOC_2H_5$ (**V**) в присутствии $N(C_2H_5)_3$ и $K_3Fe(CN)_6$ **II** теряет Br и превращается в **I**, подобно тому как 3-бромнафтохинон-1,2 в аналогичных условиях превращаются в 4-цианокарбэтоксиметилнафтохинон-1,2 (**VI**), т. пл. 127—129° (из сп.); в отсутствие $K_3Fe(CN)_6$ р-ция проходит без отщепления Br и получается 6-бром-7-(цианокарбэтоксиметил)-бензотиофенхинон-4,5, т. пл. 191—192° (из этилацетата (**VII**)). При применении в этой р-ции (в присутствии $K_3Fe(CN)_6$) неочищ. **II** получены **I** и его 2-бромпроизводное (**Ia**), что, по-видимому, является результатом наличия в **II** примеси 2,6-дибромбензотиофенхинона-4,5 (**VIII**); действительно, при недостаточно быстром выделении **II** из реакционной смеси при его получении образуется с хорошим выходом **VIII**. При конденсации **VIII** с **V** в присутствии $N(C_2H_5)_3$ и $K_3Fe(CN)_6$ также отщепляется атом Br и получается **Ia**, который гидрированием над Pd/C и последующим окислением превращен в **I**. 2-карбоксипроизводное **I** (**Iб**) синтезировано восстановлением 5-окси-4-нитрозобензотиофенкарбоновой-2 к-ты (**IX**) (полученной восстановлением 5-нитробензотиофенкарбоновой-2 к-ты (**X**) в соответствующую аминокислоту (**XI**), дезаминированную в 5-оксибензотиофенкарбоновую-2 к-ту (**XII**), превращенную действием $NaNO_2$ в **IX**) над скелетным Ni в соответствующий амин, конденсированный с **V** в присутствии $N(C_2H_5)_3$ и $K_3Fe(CN)_6$ в **Iб**; аналогично из 4-нитрозобензотиофена синтезирован **I**. С лучшим выходом **Iб** получается восстановлением 5-окси-4-нитробензотиофенкарбоновой-2 к-ты (**XIII**), синтезированный нитрованием ацетильного производного **XI** (**XIa**) в 5-ацетиламино-4-нитробензотиофенкарбоновую-2 к-ту (**XIV**), гидролизованную разб. р-ром NaOH (0,3 *л* воды на 40 *мл* 1%-ного р-ра NaOH) при 100° в аминокислоту, т. пл. 301—302° (из CH_3COOH), при нагревании которой, или **XIV**, с 10%-ным р-ром NaOH получается **XIII**, т. пл. 269—271° (из CH_3COOH). 3-бромпроизводное **I** (**Iв**) получено бромированием 5-ацетоксибензотиофена, т. пл. 66—68°, в присутствии 1 моля CH_3COONa и нитрованием образующегося 3,4-дибром-5-оксибензотиофена (**XV**), выход 70%, т. пл. 147—149° (из гексана), в неустойчивый 3,4-дибром-4,5-дигидро-5-кето-4-нитробензотиофен, превращающийся при нагревании в C_6H_6 в 3-бромбензотиофенхинон-4,5, конденсированный с **V** в **Iв**. Попытка получения 7-цианометилбензотиофенхинонов-4,5 элиминированием $COOC_2H_5$-группы из **I** и его производных при действии гидрата бензилтриметиламмония (**XVI**) оказалась безуспешной; только из **Iв** этим путем получен разлагающийся при перекристаллизации 2-бром-7-(цианометил)-бензотиофенхинон-4,5, выделенный в виде феназинового производного (ФП) (**XVII**). **VI** при действии **XVI** превращен в устойчивый 4-цианометилнафтохинон-1,2 (**XVIII**). Попытки получения бензотиофенхинонов-4,5 из 5-амино- (**XIX**) или 5-окси- (**XX**) 4-бромбензотиофенкарбоновых к-т, или из 5-амино- (**XXI**) или 4-бром-5-окси- (т. пл. 110,5—112° (из гексана)-бензотиофенов не имели успеха. **XII** декарбоксилирована в 5-оксибензотиофен (**XXII**), нитрозированный в 5-окси-4-нитробензотиофен (**XXIII**), и бромирована в 4,6-дибром-5-окситиофенкарбоновую-2 к-ту (**XXIV**). К взвеси 0,16 *г* **II** в 10 *мл* спирта приливают последовательно 2 капли **V** и 1 *мл* $N(C_2H_5)_3$, размешивают 4 мин., добавляют р-р 1 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 10 *мл* воды, затем (немедленно) 0,5 *г* соды в 10 *мл* воды, размешивают 7 мин., подкисляют разб. H_2SO_4 и извлекают эфиром **I**, выход 0,07 *г*, т. пл. 184—186° (из **VII**); ФП, т. пл. 194—196° (из разб. CH_3COOH). Аналогично из 0,7 *г* **VIII** получают **Ia**, выход 0,025 *г*, т. пл. 225—227° (разл., из **VII**); ФП, т. пл. 203,5—205,5° (из CH_3COOH). К 0,5 *г* **III** в 10 *мл* $CHCl_3$ приливают 3 *мл* конц. HNO_3, встряхивают 2 мин., смешивают с 25 *мл* воды, оставляют на 24 часа и из органич. слоя выделяют **VIII**, выход 40%, т. пл. ~ 130° (разл., из **VII**). 0,2 *г* **Ia** в 20 *мл* спирта гидрируют над 0,5 *г* 10%-ного Pd/C, р-р фильтруют в атмосфере N_2, приливают к 0,75 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 10 *мл* воды и 3 *мл* $N(C_2H_5)_3$ и получают **I**, выход 35%. К 15 *г* Na-соли **X** в 0,7 *л* воды, 2 *г* скелетного Ni и 11 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 30 мин при 100°, добавляют немного катализатора и 3 *мл* $N_2H_4 \cdot H_2O$, нагревают еще 30 мин., р-р подкисляют разб. H_2SO_4, продукт разлагают р-ром NaOH, приливают CH_3COOH и получают **XI**, выход 85%, т. пл. 279—280° (разл., из CH_3COOH); сульфат, т. пл. > 335°; ацетильное производное (**XIa**), т. пл. 340° (из CH_3COOH). 10 *г* **XI** и 0,5 *л* 40%-ного р-ра $NaHSO_3$ кипятят 48 час, приливают 0,8 *л* воды, добавляют избыток NaOH, кипятят 1 час, отделяют осадок, т. пл. 331—332°, фильтрат подкисляют конц. HCl и получают **XII**, выход 55%, т. пл. 262—263° (из разб. сп.). Взвесь 1 *г* **XII** в 35 *мл* 30%-ной CH_3COOH нитрозируют 0,435 *г* $NaNO_2$ и получают **IX**, выход 90%, разлагающийся при перекристаллизации. 1 *г* **IX** в 125 *мл* спирта гидрируют над 0,8 *г* скелетного Ni, фильтруют в атмосфере N_2 в р-р 0,8 *мл* **V** и 3 *мл* $N(C_2H_5)_3$ в 25 *мл* спирта, тотчас добавляют 6 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 0,1 *л* воды, размешивают, приливают р-р 1 *г* соды в 0,2 *л* воды, размешивают 10 мин., подкисляют 6 *М* H_2SO_4 и получают **Iб**, выход 0,3 *г*, т. пл. 268—270° (разл., из CH_3COOH); ФП, т. пл. > 300°. К взвеси 4 *г* **XIa** в 125 *мл* CH_3COOH приливают при 100° 5 *мл* конц. HNO_3, размешивают и получают **XIV**, выход 65%, т. пл. 254,5—256° (разл., из CH_3COOH). Взвесь 0,12 *г* **XV** в 4 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* конц. HNO_3 размешивают, разбавляют водой, продукт растворяют в 10 *мл* C_6H_6, кипятят 10 мин., отгоняют р-ритель, остаток растворяют в 4 *мл* абс. спирта, добавляют последовательно 0,1 *мл* **V**, 0,3 *мл* $N(C_2H_5)_3$, 0,3 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 2 *мл* воды и 0,15 *г* соды в 10 *мл* воды, размешивают, подкисляют разб. H_2SO_4 и получают **Iв**, выход 29%, т. пл. 239—240° (из **VII**). 0,4 *г* **Iв** в 7 *мл* **XVI** оставляют на 45 мин., приливают 3-кратное кол-во воды, фильтруют, р-р подкисляют 6 н. HCl, кипятят с *о*-фенилендиамином и CH_3COOH и получают **XVII**, т. пл. 253—254° (разл., из разб. CH_3COOH). Р-р 0,5 *г* **VI** в 80 *мл* **XVI** оставляют на 25 мин., подкисляют 6 н. HCl и отделяют **XVIII**, выход 79%, т. пл. 208—211° (из водн. ацетона); ФП, т. пл. 200—202° (из бзл.-гексана). К 2,034 *г* **XI** в 0,4 *л* теплой CH_3COOH приливают 1 моль Br_2 в 9 *мл* CH_3COOH, продукт растворяют в разб. р-ре NaOH, подкисляют CH_3COOH и отделяют **XIX**, выход 88%, т. пл. 273—274° (из сп.). К р-ру 1 *г* **XII** в 25 *мл* CH_3COOH приливают по каплям при 0° р-р 1 моля Br_2 в CH_3COOH, смесь разбавляют водой и получают **XX**, выход 93%, т. пл. 273—274° (из CH_3COOH). 10 *г* 5-нитробензотиофена в 0,1 *л* абс. спирта, 1 *г* скелетного Ni и водн. р-р 10 *мл* 85%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ нагревают 30 мин. почти при т-ре кипения, фильтруют в 0,1 *л* 6 *М* H_2SO_4 и отделяют сульфат **XXI**, выход 87%, т. пл. 270—272° (из воды). Смесь 4,25 *г* **XII**, 2 *г* порошка Cu и 40 *мл* хинолина нагревают (30 мин., 190—200°) в токе N_2, разбавляют эфиром, фильтруют, вымывают хинолин 6 н. HCl, извлекают разб. р-ром NaOH, подкисляют HCl и получают **XXII**, выход 73%, т. пл. 103—105°. К р-ру 1 *г* **XXII** в 7 *мл* CH_3COOH приливают 15 *мл* ледяной воды, добавляют при 0° в течение 30 мин. 0,55 *г* $NaNO_2$ и отделяют **XXIII**, выход 90%, т. пл. 121—123° (из водн. CH_3OH). 1 *г* **XII** и 2 *г* CH_3COONa растворяют в 35 *мл* CH_3COOH, приливают при 0° 10,3 *мл* 2 *М* р-ра Br_2 в CH_3COOH и отделяют **XXIV**, выход 78%, т. пл. 301—303° (из CH_3COOH). 4 *г* Na-соли 5-нитробензотиофенкарбоно-

вой-2 к-ты в 0,2 *л* воды смешивают с р-ром 5 *г* $AgNO_3$ в 50 *мл* воды, продукт отделяют, высушивают над P_2O_5, кипятят с 40 *мл* CCl_4, добавляют 2,26 *г* Br_2 в 30 *мл* CCl_4, кипятят 1,5 часа, отделяют осадок, из которого извлекают бензолом в-во, выход 2,6 *г*, т. пл. 308—310° (из сп.), являющееся, вероятно, 7-бром-5-нитробензотиофенкарбоновой-2 к-той; р-р концентрируют и получают в-во, т. пл. 217—218° (из сп.). Д. В.

51251. **Реакции N-фенилпирролина с перекисью бензоила.** **Кодзима** (N-フェニルピロリンとベンゾイルパーオキサイドとの反應・小島茂樹）， 工業化學雜誌， Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 6, 470—471 (японск.)

К 7,2 *г* N-фенил-2,5-дигидропиррола (т. пл. 93—94°), полученного обработкой N-фенил-3,6-дигидро-1,2-оксазина CH_3COOH и Zn, прибавляют при 30° в течение 3 час. р-р 12,1 *г* $(C_6H_5CO)_2O_2$ (I) в C_6H_6, получают 12,0 *г* C_6H_5COOH (II) и 4 *г* N-фенилпиррола (III), т. пл. 59—60° (из сп.). Аналогично, при обработке 5,8 *г* N-фенил-3,4-диметил-2,5-дигидропиррола, 8,1 *г* I в C_6H_6, но при 45°, получают 8 *г* II и 2,7 *г* N-фенил-3,4-диметилпиррола (IV), т. пл. 63—64° (из сп.). Р-ции сочетания III и IV с диазониевыми солями дают соответствующие диазосоединения с окраской от желтой до оранжевой.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 7, 4903. Katsuya Inouye

51252. **О термическом расщеплении четвертичных оснований и солей с ненасыщенными алкилами. VII. Гидроокиси 1,1-диметил-Δ^3-пирролиния и 1-фенил-1,3,4-триметил-Δ^3-пирролиния.** **Лукеш, Троянек** (O methylačním štépení kvartérních zásad a solí s nenasycenými alkyly. VII. 1,1-dimethyl-Δ^3-pyrroliniumhydroxyd a 1-fenyl-1,3,4-trimethyl-Δ^3-pyrroliniumhydroxyd. Lukeš Rudolf, Trojánek Jan), Chem. listy, 1956, **50**, № 10, 1617—1623 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 569—576 (нем.; рез. русск.)

Из бромметилата 1-метил-3,4-дибромпирролидина получена гидроокись 1,1-диметил-Δ^3-пирролиния (I), термич. расщепление (ТР) которой в соответствии с предыдущими работами (см. сообщение VI, РЖХим, 1956, 74938) идет в двух направлениях. С одной стороны, образуются кротоновый альдегид (II) и диметиламин, с другой, 1-диметиламино-2-бутин (III) наряду с изомерным основанием неизвестного строения. III синтезирован независимо из 1-диметиламино-3-хлор-2-бутена (IV) дегидрохлорированием. Последнее протекает с трудом, но лучше всего идет с помощью гликолята Na в этиленгликоле. Авторы получили 4,5-диметил-2-фенил-3,6-дигидро-1,2-оксазин (V) (ср. Wichterle O., Сб. чехосл. хим. работ, 1947, **12**, 292). При восстановлении V образуются 4-фениламино-2,3-диметил-2-бутен-1-ол и 1-фенил-3,4-диметил-Δ^3-пирролин (VI). Из VI получены йодметилат и бромметилат, которые переведены в гидроокись 1,3,4-триметил-1-фенил-Δ^3-пирролиния. В отличие от I из VII при ТР образуется обратно VI в качестве единственного изолированного продукта. Бромид 1,1-диметил-3,4-дибромпирролидиния перемешивают с водн. суспензией Zn-пыли 3 часа, фильтрат подщелачивают водн. р-ром $Ba(OH)_2$, фильтруют, осаждают Ba^{2+} и фильтрат после $BaSO_4$ встряхивают с Ag_2O. Выход I 93%, определяется титрованием аликвотной части; пикрат, т. пл. 282—283° (разл., сп.-вода). Водн. р-р I перегоняют после прибавления нескольких *мл* р-ра $Ba(OH)_2$ до 120—130° и выделяют 0,13 *г* II и смесь оснований, выход 59,4% (определено титрованием), из которой *n*-толуолсульфохлоридом выделяют *n*-толуолсульфодиметиламид, т. пл. 82° (петр. эф.). Отношение диметиламина к третичным основаниям (ТО) — 7 : 2—4 : 1 (2 определения). ТО дали пикрат 1-диметиламино-2-бутина, т. пл. 123—124° (сп.), идентичный с синтетич. препаратом, наряду с небольшим кол-вом пикрата изомерного основания $C_{12}H_{14}O_7N_4$, т. пл. 115° (сп.). Разделение обоих пикратов затруднительно. Гидрогенизацией смеси ТО после израсходования 88,5% H_2 (исчислено на 2 двойных связи) получают 1-диметиламинобутан; пикрат, т. пл. 97—98° (сп.). IV, выход 48%, т. кип. 42°/18 *мм*, получен из 1,3-дихлор-2-бутена и диметиламина в сухом C_6H_6 (~20°, 15 час.); пикрат, т. пл. 120—121° (сп.). III, выход 51%, т. кип. 116—117° (из IV и гликолята Na в этиленгликоле, перемешивание 3 час. при 120—140° (баня)); пикрат, т. пл. 122—123° (сп.); йодметилат, т. пл. 161—162° (эф. CH_3OH). VI, выход 9,5 *г*, т. пл. 114—115° (CH_3OH), получен из 18,9 *г* V и Zn-пыли в лед. CH_3COOH при 160—170° наряду с 1,1 *г* 4-фениламино-2,3-диметил-2-бутен-1-олом, т. кип. 157—158°/3 *мм*. Бромметилат VI, выход 79%, т. пл. 166—167°, из VI и CH_3Br, 2 часа при 90—95° в запаянной трубке. Йодметилат VI, выход 65%, т. пл. 161—162° (из V и CH_3J, 2 часа 100°). VII получают обычным способом из бромметилата VI и Ag_2O.

Jaromír Plešek

51253. **Асимметрия в реакции *l*-ментола с β-фенилглутаровым ангидридом, аналогом лимонной кислоты. Синтез оптически активных пирролидидов β-фенилглутаровой кислоты.** **Олтшул, Бернстейн, Коэн** (Asymmetry in the reaction of *l*-menthol with β-phenylglutaric anhydride, an analog of citric acid. Preparation of optically active pyrrolidides of β-phenylglutaric acid. Altschul Rolf, Bernstein Philip, Cohen Saul G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5091—5095 (англ.)

Найдено, что при взаимодействии с *l*-ментолом (I) β-фенилглутаровый ангидрид (II) образует смесь двух диастереомерных моноэфиров (III) в неравных кол-вах (см. также РЖХим, 1955, 18622). Это явление может быть принято во внимание при объяснении некоторых стереоспецифич. энзиматич. процессов на субстратах типа лимонной к-ты. (ср. Ogston, Nature, 1948, **162**, 963). Смесь 0,0527 моля I и 0,0542 моля II нагревают 9,5 час. при 154 ± 2°; продукт р-ции кристаллизацией из C_6H_6 разделяют на фракции: 1) т. пл. 168—174°, $[\alpha]^{25}D$ −57,6 (*c* 5,47; здесь и дальше в диоксане); 2) т. пл. 118—140°, $[\alpha]^{25}D$ −42,5° (*c* 5,56); 3) т. пл. 96—106°, $[\alpha]^{25}D$ −34,8° (*c* 5,80); 4) т. пл. 86—100°. Из 1-й фракции после кристаллизации из C_6H_6, получают диастереомер III с т. пл. 173—174°, $[\alpha]^{25}D$ −59,0° (*c* 5,7) (IIIa). Фракции 3 и 4 растворяют в ацетоне, нейтрализуют 2 н. NaOH, упаривают ацетон, отделяют ди-*l*-ментиловый эфир β-фенилглутаровой к-ты (IV, к-та — V), т. пл. 105—106° (из CH_3COOH), $[\alpha]^{25}D$ −67,5° (*c* 5,57), фильтрат подкисляют конц. HCl, извлекают эфиром, упаривают и остаток дробно кристаллизуют из C_6H_6, получают диастереоизомер III с т. пл. 112—113°, $[\alpha]^{25}D$ −36,9 (*c* 5,45) (IIIб). Соотношение IIIa : IIIб = 54 : 46 остается постоянным и при изменении условий р-ции, хотя кол-во IV меняется. Смесь 0,021 моля II и 0,02 моля циклогексанола нагревают 9 час. при ~ 155°; получают моноциклогексиловый эфир V (VI), выход 76%, т. пл. 88—89° (из водн. CH_3OH). К р-ру 0,021 моля II в 25 *мл* C_6H_6 прибавляют при 50° 0,021 моля пирролидина (VII), через 30 мин. выделяют монопирролидид V (VIII), выход 45%, т. пл. 108—109° (из этилацетата). Аналогично получают монопиперидид V, выход 57%, т. пл. 138—139° (из этилацетата). Смесь 0,03 моля Li и 0,21 моля VII кипятят 24 часа, прибавляют 0,0035 моля VI, выдерживают 23 часа при ~ 20°, подкисляют 6 н. HCl и извлекают $CHCl_3$; получают VIII, выход 17%. Аналогично из IIIa получают один из оптич. изомеров VIII, выход 41%, т. пл. 128,5—129,5° (из этилацетата), $[\alpha]^{30}D$ −13,6° (*c* 2,18, абс. сп.), и из IIIб получают другой оптич. изомер VIII, выход 17%, т. пл. 128—129°, $[\alpha]^{30}D$ + +11,8° (*c* 2,34; абс. сп.). Смесь 0,01 моля II и 25 *мл*

CH_3OH кипятят 6 час., CH_3OH отгоняют в вакууме; получают монометиловый эфир **V**, выход 94%, т. пл. 96—97° (из циклогексана). А. Гуревич

51254. Синтез индолов из диазокетонов. Блейдс, Уайлдс (The preparation of indoles from diazo ketones. Blades C. E., Wilds A. L.), J. Organ. Chem. 1956, **21**, № 9, 1013—1021 (англ.)

При взаимодействии $RCOC(R')N_2$ (**I**) с $C_6H_5NH_2$ (**II**) или C_6H_5NHR'' (**III**) в присутствии HBr, BF_3 или HCl при 180—200° образуются производные индола (**IV**). Р-ция **I** с **II** приводит к 2-R-3-R'-замещ. **IV** (**IVа**), тогда как р-ция **I** (R' = H) с **III** приводит к смеси **IVа**, 1-R''-2R-(**IVб**) и 1-R''-3-R-(**IVв**) замещ. **IV**. Положение R в **IVа** (при R' = H) подтверждено синтезом 2-R-замещ. 3-бензоилоксиминоиндоленинов (**V**). Показано, что образующиеся при взаимодействии **I** с $4\text{-}CH_3C_5H_4N \cdot HBr$ четвертичные соли $(4\text{-}CH_3C_5H_4NCHR'\text{-}COR)^+Br^-$ (**VI**) (ср. King, Miller, J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, 4154), при взаимодействии с **II** превращаются в **IV**. Обсуждается механизм р-ции и связь его с механизмом р-ции Бишлера. К эфирному р-ру 1 моля хлорангидрида к-ты прибавляют по каплям 2,5—3 моля CH_2N_2 при 0—5° или $C_2H_4N_2$ при —20° в эфире, получают *п*-$N_2CHCOC_6H_4COCHN_2$ (**VII**), выход 98%, т. пл. > 300° (размягчается при 180°) и следующие **I** (указаны R, R', выход в %, т. пл. в °C): нафтил-2, H, 86, 81—83 (из бзл.-петр. эф.); *п*-$C_6H_5C_6H_4$, H, 83, 119—120,5 (из петр. эф.); *п*-$C_6H_5C_6H_4$, CH_3, 71, 103—104,5 (из петр. эф.); C_6H_5,CH_3, —, —; *п*-$CH_3OC_6H_5$, CH_3, —, —. Строение **VII** доказано его превращением в *п*-$ClCH_2COC_6H_4\text{-}COCH_2Cl$ при обработке 5%-ной HCl, выход 75%, т. пл. 185—186° (из сп.). Смесь 5,5 ммоля **I** (R = *п*-ClC_6H_4, R' = H), 5,7 ммоля бромгидрата **II** (или 0,9 *г* эфирата BF_3) и 10—15 *мл* **II** нагревают при 175—200°, охлаждают, прибавляют Na_2CO_3 и отгоняют с паром **II**, получают **IVа** (R = *п*-ClC_6H_4, R' = H) (**VIII**), выход 79—81% (с BF_3 75—82%), т. пл. 206—207° (из CCl_4 или смеси бзл.-петр. эф.); при обработке р-ра **VIII** в CH_3COOH водн. р-ром $NaNO_2$ при ~ 20° получают 2-(*п*-хлорфенил)-3-оксиминоиндоленин, выход 72%, т. пл. 275—275,3° (разл.; из CH_3COOH), который с C_6H_5COCl и 10%-ным р-ром NaOH превращают в 2-(*п*-хлорфенил)-**V**, т. пл. 169—170° (из бзл. или ацетона). Аналогично получают следующие **IVа** с R' = H и соответствующие им **V** (указаны заместитель в положении 2, катализатор, продолжительность р-ции в час., выход **IVа** в %, т. пл. **IVа** в °C, т. пл. **V** в °C): C_6H_5 (**IX**), BF_3, 1—5, 67, 189,5—190 (из сп.), 152—153; *п*-$CH_3OC_6H_4$, BF_3, 1—5, 61—65, 230,5—231 (из сп.), 159,5—160,5 (из $CH_3OH\text{-}CHCl_3$); *п*-$O_2NC_6H_4$, BF_3, 0,08, 3, 251—253 (из бзл.), —; *п*-$CH_3C_6H_4$, BF_3, 1, 77, 220,5—221 (из сп.), 134—134,5 (из ацетона-CH_3OH); *п*-$C_6H_5C_6H_4$, HBr, 5, 75, 300—300,5 (из 2-$CH_3OC_2H_4OH$), 157,5—158,5 (из ацетона); нафтил-1', BF_3, 5, 76 (с HBr за 1 час выход 73%), 140—141 (из сп.), 171,5—172,5 (из ацетона-CH_3OH); нафтил-2' (**X**), BF_3, 5, 83 (с HBr за 5 час. выход 69%), 203,5—204 (из сп.), 211—212,5 (из ацетона); *н*-пропил, HBr, 0,17, 23, —, —, (пикрат, т. пл. 147—150), а также *п*-*бис*-(индолил-2)-бензол (с BF_3), выход 10%, т. пл. > 360° (из ацетона). Аналогично из **II** и **I** с R' = CH_3 получены следующие **IVа** с R' = CH_3 (указаны заместитель в положении 2, катализатор, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. пл. в °C, т. пл. соединения с тринитробензолом в °C): *п*-ClC_6H_4 (**XI**), BF_3, 5, 42 (с HCl за 1 час выход 46%), 175—176 (из CH_3OH и петр. эф.), 131—131,5 (из сп.); C_6H_5 (**XII**), HBr, 1, 32, 89,5—91, 155—155,5 (из сп.); *п*-$CH_3C_6H_4$, HBr, 0,08, 50, 116—117 (возогнан в вакууме), 150—150,5; *п*-$C_6H_5C_6H_4$, HBr, 0,33, 55, 162—163,5 (из сп.), 176—176,5 (из сп.); попытка получения указанным методом **IVа** (R = нафтил-2', R' = CH_3) (**XIII**), **IVа** (R = *п*-$CH_3OC_6H_4$, R' = CH_3) и **IVа** (R = *п*-$CH_3OC_6H_4$, R' = C_2H_5) (**XIV**) не привела к положительному результату. **XIII** получен из фенилгидразона 2-пропионафтона (по Фишеру), выход 75%, т. пл. 123—124,5°, соединение с тринитробензолом, т. пл. 197—197,5° (из сп.), и из α-бромпропионафтона (по Бишлеру), выход 46%. **XIV** синтезирован из фенилгидразона *п*-метоксибутиронафтона, выход 69%, т. пл. 106—107° (из сп.), соединение с тринитробензолом, т. пл. 99—100° (из сп.). При взаимодействии **I** (R' = H) с **III** получают смесь **IVа, IVб** и **IVв**, которую разделяют фракционной кристаллизацией из петр. эфира (указаны R, R'', продолжительность р-ции в мин., выход **IVв** (т. пл. в °C), **IVб** (т. пл. в °C), **IVа** (с R' = H) в %): *п*-ClC_6H_4, CH_3, 20—60, 39—40 (96,6—97), 12—18 (120,7—121,3), 7—8; *п*-ClC_6H_4, C_2H_5, 60, 55 (80—80,5), 0,3—0,5 (—), 1; *п*-$C_6H_5C_6H_4$, C_2H_5, 60, 64 (111,5—112 (из сп.)), 4 (135,1—135,7 (из петр. эф.-ацетона)), 2. Р-р 0,98 *г* $C_6H_5COCHN_2$ (**XV**) и 1,16 *г* $4\text{-}CH_3C_5H_4N \cdot HBr$ в 15 *мл* абс. спирта кипятят 15 мин., получают **VI** (R = C_6H_5, R' = H) (**XVI**), выход 92%, т. пл. 265—268° (разл.; из сп.-этилацетата). Аналогично синтезируют следующие **VI** (указаны R, R', выход в %, т. пл. в °C (разл.; из абс. сп.)): *п*-ClC_6H_5, H, 78, 249—250; *п*-ClC_6H_5, CH_3, 39, 206—207. Р-р 1 *г* **XV** и 1,25 *г* $C_5H_{10}NH \cdot HBr$ в 15 *мл* 2-$CH_3OC_2H_4OH$ кипятят 15 мин., р-ритель отгоняют, остаток промывают этилацетатом, получают $C_6H_5COCH_2\text{-}NC_5H_{10} \cdot HBr$, выход 78%, т. пл. 229—231° (разл.; из сп.-этилацетата). Р-р 1,21 *г* **XVI**, в 10 *мл* **II** нагревают 1 час при ~ 185° в токе N_2, после обычной обработки получают **IX**, выход 68%. Р-р 25 *мл* 10%-ного $AgNO_3$ и 5 *мл* **II** в спирте прибавляют к 3,2 *г* $C_6H_5COC(CH_3)N_2$, кипятят 30 мин., подкисляют HCl (к-той), фильтруют, р-р промывают C_6H_6, подщелачивают NaOH, отгоняют с паром **II**, остаток возгоняют в вакууме и хроматографируют на Al_2O_3, выделяют 0,24 *г* $C_6H_5COCH_2CH_2\text{-}NHC_6H_5$, т. пл. 115,5—116,5°; бензоильное производное, т. пл. 163—164° (из сп.); ацетильное производное, т. пл. 87,5—88,5° (из петр. эф.). Приведены положения полос в УФ-спектрах ($\lambda_{макс}$ и ε) **VIII, IX, X, XI, XII, XIII, IVб** (R = *п*-ClC_6H_4, R'' = CH_3) и **IVв** (R = *п*-ClC_6H_4, R' = CH_3). А. Гуревич

51255. Продукты восстановления фталимида. Синтез октагидроизоиндола. Дюне, Ратуи, Кадьо, Вильмар (Produits de réduction du phtalimide: octahydroisoindole. Dunet Albert, Ratouis Roger, Cadiot Paul, Willemart Antoine), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 6, 906—910 (франц.)

Показано, что при восстановлении фталимида (**I**) с хромитом меди (**II**) в качестве катализатора происходит лишь частичное гидрирование **I**, приводящее к образованию фталимидина (**III**). Синтез октагидроизоиндола (**IV**) из **I** удалось осуществить (с применением различных методов восстановления), исходя из продуктов неполного восстановления **I**: изоиндолина (**V**), гексагидрофталимида (**VI**) или гексагидрофталимидина (**VII**). Для получения **II** 1 моль $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ растворяют в 800 *мл* дистил. воды, нагревают до 75°, медленно и при размешивании прибавляют р-р $(NH_4)_2CrO_4$ (приготовленный смешением р-ра 0,5 моля $K_2Cr_2O_7$ в 600 *мл* дистил. воды и 200 *мл* 20%-ного NH_4OH), размешивают 10 мин., фильтруют, осадок высушивают ~ 12 час. при 110° и прокаливают в тонком слое (1 *см*) 1 час при 400°. В качестве катализаторов испытаны также некоторые модификации **II**: хромит Cu и Ba (**IIа**); хромит Cu и Ca **IIа**, обработанный CH_3COOH; **II**, осажденный на Al_2O_3. Р-р **I** в диоксане гидрируют 2,5 часа при 240° и 200—300 *ат*, фильтруют и упаривают р-р; получают **III**, выход 80%, т. пл. 149—150° (из воды). **V** приготовлен электролитич. восстановлением **I**. **VI**, т. пл. 132—133° (из сп.), получен гидрированием **I** со скелетным Ni в спирте при повышенном давлении или с Pt (из PtO_2) в CH_3COOH

при нормальном давлении, а также (с колич. выходом) гидрированием *цис*-Δ_4-тетрагидрофталимида (VIII) с Pt (из PtO_2) при нормальном давлении; VIII получен нагреванием (3 часа) 0,5 моля *цис*-Δ_4-тетрагидрофталевого ангидрида с 110 *мл* 20%-ного NH_4OH; выход 75%, т. пл. 137—138° (из бзл.). Для получения VII р-р 20 *г* I в диоксане гидрируют над 5 *г* скелетного Ni 1 час, при 160° и 140 *ат*, упаривают досуха и обрабатывают изопропиловым эфиром; выход 75%, т. пл. 100°. Р-р 15 *г* хлоргидрата V в 150 *мл* абс. спирта гидрируют над Pt (из 1,5 *г* PtO_2) при 50°, фильтруют, обрабатывают щелочью и извлекают эфиром; получают IV, выход 72%, т. кип. 188—189°/760 *мм*, 76—77°/18 *мм*, $n^{22}D$ 1,4917; пикрат, т. пл. 154—155°. При электролитич. восстановлении VI выход IV составляет 13%, при каталитич. гидрировании VII над II (300°, 250 *ат*) 40%. В последней р-ции, наряду с IV, получены продукты его гидрогенолиза (гексагидро-*o*-ксилол (IX) и NH_3), а также N-[(2-метилциклогексил-1)-метил]-IV (X), т. кип. 143°/5 *мм*; пикрат, т. пл. 139°. Строение X подтверждено его синтезом при взаимодействии IV с α-галоидированными IX. Синтезированы следующие производные IV: N-бензолсульфонил IV, т. пл. 77° (из CH_3OH); N-*n*-толуолсульфонил IV, т. пл. 68° (из CH_3OH); N-фенил-N-гексагидро-*o*-ксилоленмочевина, т. пл. 141° (из сп.); N-фенил-N-гексагидро-*o*-ксилилентиомочевина, т. пл. 176° (из сп.); соль IV и *o*-ксилилендитиокарбаминовой к-ты, т. пл. 161° (из диоксана). А. Травин

51256. Восстановление пиридиновых оснований муравьиной кислотой. IX. Восстановление формиатов 1-фенилпиридиния и 1-фенил-3-оксипиридиния. Лукеш, Ферлес (Redukce pyridinových zásad kyselinou mravenčí IX. Redukce mravenčanu 1-fenylpyridinia a 1-fenyl-3-hydroxypyridinia. Lukeš Rudolf, Ferles Miloslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 9, 1471—1473 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 121—124 (нем.; рез. русск.)

Восстановлением хлористого 1-фенилпиридиния (I) при помощи HCOOH (II) в присутствии HCOOK (III) наряду с 1-фенилпиперидином (IV) выделен также 1-фенил-1,2,5,6-тетрагидропиридин (V), тогда как аналогичное восстановление хлористого 1-фенил-3-оксипиридиния (VI) привело к одному 1-фенил-3-оксипиперидину (VII). Кипячением 6 час. 60 *г* I, 157 *г* II и 157 *г* плавленого III, растворением выделенного масла в 50 *мл* II, кипячением 4 часа, подщелочением NaOH выделяют V, выход 2 *г*, т. кип. 240—245°, т. пл. 44—45° (из пентана); пикрат, т. пл. 146—147° (из сп.). Из маточного р-ра получен IV, выход 8,5 *г*, т. кип. 250—258°; пикрат, т. пл. 149° (из сп.). Кипячением 120 час. 62 *г* I, 336 *г* III и 352 *мл* II (*d* 1,19), подщелочением, перегонкой с паром, нейтр-цией HBr (к-той), упаркой досуха получен IV · HBr, т. пл. 230—231° (из сп.). Упаркой маточного спирт. р-ра, растворением остатка (30 *г*) в 150 *мл* HBr (к-ты), смешением с р-ром 5 *мл* Br_2 в 50 *мл* HBr (к-ты) получен 1-фенил-3,4-дибромпиперидинбромгидрат, т. пл. 129—130° (из сп.). Упариванием маточного р-ра, растворением в воде, подщелочением, извлечением эфиром, отгонкой примесей с паром выделяют в виде бромгидрата 1-*n*-бромфенилпиперидин, выход 1,68 *г*, т. пл. 201° (из сп.); в-во с т. пл. 201,5° (из сп.) получено разложением пикрата IV с содой, перегонкой с паром, нейтр-цией дистиллата HBr (к-той), прибавлением Br_2 к HBr (к-те); основание, т. пл. 77°. Кипячением 9 час. 51 *г* VI, 368 *г* плавленого III и 150 *г* 98%-ной II, отгонкой 120 *мл* жидкости, подщелочением выделяют VII, выход 20,5 *г*, т. кип. 165—166°/12 *мм*; 151—152°/5 *мм*, 120°/1 *мм*; *n*-нитробензоат, т. пл. 100—101° (из метилэтилкетона). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 19196. Karel Hejno

51257. К вопросу о бромциановом расщеплении N-метилпиперидина и N-метилкониина. Лукеш, Веселый (Poznáwka k bromkyanovému štěpení N-methylpiridinu a N-methylkoniinu. Lukeš R., Veselý Z.), Chem. listy, 1956, **50**, № 10, 1643—1645 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 638—640 (нем.; рез. русск.)

При бромциановом расщеплении (БР) N-метилпиперидина (I) образуется в качестве побочного продукта бромметилат N-метилпиперидина (II), загрязненный небольшим кол-вом бромгидрата N-метилпиперидина (III). Соединение III возникает при БР I из небольшого кол-ва пиперидина, которым были загрязнены прежде приготовленные препараты I. Авторы получили I из хлоргидрата пиперидина метилированием HCHO и очистили $C_6H_5SO_2Cl$. Из I и CH_3Br получают чистый II, т. пл. 344—344,5°. Равным образом N-метилкониин (IV), если загрязнен небольшим кол-вом вторичного основания, дает бромметилат N-метилконина (V), который при БР образуется в качестве побочного продукта со значительно более низкой т-рой плавления, чем это соответствует чистому V. Из хлоргидрата пиперидина и параформальдегида (8 час., 220°) получают I, выход 56,3%, т. пл. 344—344,5° (сп., запаянный капилляр). Из I, очищ. $C_6H_5SO_2Cl$ и CH_3Br в C_6H_6 при ~ 20° или из I и бромциана в абс. эфире, кипячение 1 час., наряду с II (выход 72%) образуется N-цианпиперидин, т. кип. 95—98°/8 *мм*. V, выход 85,8%, т. пл. 217,5—219° (ацетон, тетрагидрофуран и следы сп.) получен из основания и CH_3Br в C_6H_6; пикрат, т. пл. 118—119,5° (из воды). IV, очищ. $C_6H_5SO_2Cl$, кипятят с бромцианом в абс. эфире 8 час.; получают V, выход 71%. Кроме V образуется N-цианкониин, т. кип. 128—130°/15 *мм*. Jaromír Plešek

51258. Разделение оптических изомеров вторичных и третичных спиртов, содержащих пиридиновый радикал. Дейвис, Кеньон, Тхакер (The resolution of secondary and tertiary alcohols containing the pyridyl group. Davies Alwyn G., Kenyon J., Thaker Kumar), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3394—3397 (англ.)

Описано разделение оптич. изомеров фенилпиридил-(2)-метанола (I), фенилпиридил-(4)-метанола (II) и 1-фенил-1-пиридил-(2')-пропанола (III) посредством дробной кристаллизации их кислых солей с (+)-винной к-той (IV). 1-фенил-1-пиридил-(4')-пропанол (V) и 1-фенил-1-пиридил-(2')-этанол (VI) не дают кристаллич. солей с оптически деятельными к-тами; VI разделен на антиподы через соль бруцина (VII) с кислым фталевым эфиром VI. Восстановлением фенилпиридил-(2)-кетона (VIII) изопропилатом Al (в кипящем *изо*-C_3H_7OH, 2 часа) получают I, выход 73%. Аналогично получен II, выход 70%. Р-р 92 *г* VIII в эфире прибавляют по каплям к эфирному р-ру C_2H_5MgBr (из C_2H_5Br и 12 *г* Mg), через 12 час. выделяют III, выход 39%, т. пл. 80—81° (из сп.); пикрат, т. пл. 105—106° (из сп.). Аналогично из VIII и CH_3MgBr получают VI, выход 72%, т. кип. 118°/0,2 *мм*, т. пл. 18—20°, $n^{20}D$ 1,5812. Гриньяровский реактив, полученный из 27 *г* C_2H_5Br, 6 *г* Mg и 150 *мл* эфира, упаривают досуха, остаток растворяют в 50 *мл* абс. C_6H_6, р-р прибавляют по каплям к 35 *г* фенилпиридил-(4)-кетона в 100 *мл* C_6H_6 и кипятят 2 часа; получают V, выход 36%, т. пл. 153—155° (из бзл.-петр. эф.). Р-р 18,5 *г* I и 15 *г* IV в 50 *мл* теплого спирта оставляют на 2 дня при ~ 20°; получают 19,6 *г* кристаллич. битартрата I (кристаллизат А), т. пл. 89—90°, который разлагают р-ром Na_2CO_3 и извлекают эфиром 9,7 *г* I, т. пл. 73—74°, $[\alpha]^{18}D$ —16,5° (*l* здесь и далее 1; *c* 5,14; в $CHCl_3$); при его кристаллизации из смеси 30 *мл* эфира и 20 *мл* петр. эфира получают 6,8 *г* I, т. пл. 73°, $[\alpha]^{18}D$ —1,3° (*c* 4,42; $CHCl_3$); из фильтрата выделяют

чистый (—)-I, выход 2,1 *г*, т. пл. 66°, $[\alpha]^{18}_{6563}$ —67,8°, $[\alpha]^{18}_{5893}$ —86,2°, $[\alpha]^{18}_{5463}$ —104,7° (*с* 4,682; $CHCl_3$), $[\alpha]^{18}D$ —3° (*с* 2,713; в сп.), $[\alpha]^{18}D$ —3,2° (*с* 3,2; ацетон). Маточный р-р от кристаллизата А упаривают и обрабатывают р-ром Na_2CO_3; получают 7,8 *г* I, т. пл. 73—74°, $[\alpha]^{18}D$ +17,3° (*с* 5,44; $CHCl_3$); при его кристаллизации из смеси эфира и петр. эфира получают 5,2 *г* I, т. пл. 78°, $[\alpha]^{18}D$ +1,6° (*с* 4,55; $CHCl_3$), и из фильтрата выделяют чистый (+)-I, выход 1,8 *г*, т. пл. 66°, $[\alpha]^{18}D$ +84,8° (*с* 3,352; $CHCl_3$). Аналогично получают кристаллич. битартраты II (т. пл. 98—100°) и III · C_2H_5OH (т. пл. 114—115°). Из кристаллизатов после разложения р-ром Na_2CO_3 получают соответственно чистые (—)-II, т. пл. 131—132° (из сп.), $[\alpha]^{18}D$ —55,5° (*с* 3,656; $CHCl_3$), и (+)-III, т. пл. 68°, $[\alpha]^{22}D$ + 65,9° (*с* 4,52; $CHCl_3$); из маточных р-ров выделяют (+)-II, т. пл. 131—132°, $[\alpha]^{18}D$ + 52,4° (*с* 2,083; $CHCl_3$), и (—)-III, т. пл. 68°, $[\alpha]D$ — 66,2° (*с* 4,825; $CHCl_3$). Смесь 3,7 *г* I, 2,96 *г* фталевого ангидрида (IX) и 1,6 *г* пиридина нагревают ~ 100°, 5 час.) и через 12 час. разбавляют ледяной водой; получают кислый фталевый эфир I, выход 55%, т. пл. 145—146°. Аналогично получают кислые фталаты II, т. пл. 195° (из диоксана), и III, т. пл. 98—100° (из смеси эф.-петр. эф.). Смесь 21,3 *г* VI, 14,8 *г* IX и 10,5 *г* $(C_2H_5)_3N$ нагревают при ~ 100° 12 час., через 12 час. обрабатывают р-ром Na_2CO_3 и нейтрализуют HCl (к-той); получают кислый фталевый эфир VI (X), выход 47%, т. пл. 128—129° (разл.; из эф.-петр. эф.). Р-р 42 *г* X и 47 *г* VII в 200 *мл* ацетона оставляют на 4 недели при ~ 20°; получают 29,8 *г* бруциновой соли X, т. пл. 156—158°, из которой после растирания с 50 *мл* ацетона, разложения 76 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 и извлечения эфиром (25 *мл* × 2) получают (—)-X, выход 11,8 *г*, т. пл. 136—138° (разл.), $[\alpha]^{20}D$ —8,6° (*с* 4,25; $CHCl_3$); из маточного р-ра выделяют (+)-X, $[\alpha]^{20}D$ + 2,2° (*с* 3,55; $CHCl_3$). При нагревании 10 *г* (—)-X с 20 *мл* 5 н. NaOH (~100°, 30 мин.) и извлечении эфиром получают (+)-VI, выход 3,2 *г*, т. кип. 128°/0,8 *мм*, $n^{20}D$ 1,5813, $[\alpha]^{22}D$ +38,2° (*с* 7,36; $CHCl_3$), $[\alpha]^{20}D$ +72,1° (с 3,328; CH_3COOH), $[\alpha]^{20}D$ +51° (*с* 1,47; CS_2). А. Травин

51259. Синтез производных пиридина. VII. Нитрование 2,4-лутидина. Фурукава (ピリジン誘導體の合成研究. 第7報. 2,4チジンのニトロ化に就いて・古川淳), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 8, 900—902 (японск.; рез. англ.)

Найдено, что при действии $(CH_3CO)_2O$ на 2,4-лутидин-1-окись образуется не 3-окси-2,4-лутидин (I), а 5-окси-2,4-лутидин (II). При нитровании 2,4-лутидина с последующим восстановлением получают 3- и 5-амино-2,4-лутидины, которые при диазотировании образуют I и II, наряду с 3H-1,2,6-триаза-7-метилинденом и 3H-1,2,6-триаза-5-метилинденом соответственно Ю. Р.

51260. Реакция метилвинилкетона с аммиаком. Мурата, Араи (メチルビニルケトンとアンモニアとの反應. 村田二郎, 新井秀男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 5, 387—388 (японск.)

1 моль $CH_3COCH{=}CH_2$ (т. кип. 78—82°) и 0,5 моля 25%-ного водн. р-ра NH_3 (20°, 1,5 часа) дают вязкую жидкость (I). Кипячением I (4 часа, 120—140°) с 1 молем 6 н. HCl, нейтр-цией NaOH и последующей перегонкой получают 4 *г* 2,3,4-триметилпиридина (II), т. кип. 88—90°/25 *мм*, и 17 *г* 3-ацетил-4-метил-1,2,5,6-тетрагидропиридина (III), т. кип. 103—107°/10 *мм*. Из I образуется II при действии NaOH (с последующим извлечением C_6H_6) или HCl-$FeCl_3$. При обработке III HCl-$FeCl_3$ II не образуется.

Chem. Abstrs, 1956, 50, № 6, 4150. K. J.

51261. β-Хлорэтиламид никотиновой кислоты. Браз Г. И., Скородумов В. А., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 3, 770—773

Взаимодействием этиленимина (I) с хлорангидридом никотиновой к-ты (II, III — к-та) получен этиленимид III (IV), оказавшийся нестойким соединением. При действии спирт. HCl на эфир. р-р IV образуется хлоргидрат β-хлорэтиламида III (V). Последний при кипячении его водн. р-ра превращается в дихлоргидрат β-аминоэтилового эфира III (VI). При нагревании с рассчитанным кол-вом щелочи V дает 2-(пиридил-3)-Δ^2-оксазолин (VII). В кислой среде VII легко размыкает свой цикл и при действии эфирно-спирт. р-ра HCl переходит в VI даже на холоду. 45 *г* III кипятят ~ 40 час. с 90 *мл* $SOCl_2$; выход II 79%, т. кип. 101—102°/21 *мм*, 122—123°/60—64 *мм*, т. пл. 15—16°. К р-ру 0,716 моля I в 150 *мл* абс. эфира при т-ре —5 — —3° приливают р-р 41 *г* II в 300 *мл* абс. эфира, размешивают при —5° еще 3,5—4 часа и фильтрат упаривают в вакууме при 0°; выход IV 80—89% (неочищ.), в-во плавится ~ 20°, быстро темнеет и полимеризуется. 35 *г* свежеполученного кристаллич. IV растворяют в 200 *мл* абс. эфира, фильтруют, при —5 —0° постепенно приливают к 350 *мл* 17,5%-ного р-ра HCl в безводн. спирте и через ~ 12 час. отделяют V, выход 85%, т. пл. 142—143° (из безводн. сп.). 2 *г* V растворяют в 20 *мл* воды, кипятят 1,5 часа и упаривают досуха; выход VI 1,3 *г* (неочищ.), т. пл. 206—207° (разл.; из CH_3OH-этилацетата). 0,2 моля V присыпают к р-ру 0,42 моля NaOH в 240 *мл* воды, нагревают 3 мин. при 50°, оставляют на 45 мин. при ~ 20°, приливают 220 *мл* конц. р-ра KOH и извлекают эфиром VII, выход 92,2%, т. кип. 135—137°/11—13 *мм*, 153—154°/22—23 *мм*, ~ 260° при обычном давлении, т. пл. 70—71° (из петр. эф.), пикрат, т. пл. 141—142°; йодэтилат, т. пл. 193—194° (из сп.). 2 *г* VII и 27,3 *мл* 0,1 н. HCl кипятят 1,75 часа и упаривают в вакууме; выход VI 2,3 *г* (неочищ.). К р-ру 1 *г* VII в 20 *мл* эфира при охлаждении приливают смесь 20 *мл* эфира и 3,5 *г* 15,6%-ного спирт. р-ра HCl; получают 1 *г* VI. При кипячении (60 час.) с 12—15-кратным кол-вом воды VII превращается в β-оксиэтиламид III. Г. Браз

51262. Бекмановская перегруппировка оксима циклопентанона. Стивен, Стивен (The Beckmann rearrangement of cyclopentanone oxime. Stephen T., Mrs, Stephen Henry), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4694—4695 (англ.)

Доказывается, что при р-ции оксима циклопентанона (I) с $SOCl_2$ (II) в $CHCl_3$ в результате Бекмановской перегруппировки получается хлоргидрат пиперид-2-она (III) (47%) и 2-хлор-3,4,5,6-тетрагидропиридин (47%), последний в неочищ. виде конденсировался с метиловым эфиром антраниловой к-ты (IV) с образованием 6,7,8,9-тетрагидропиридо-(2,1-*в*)-хиназолона-11 (V). К 84 *г* циклопентанона и 70 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 250 *мл* воды при перемешивании (~ 20°) прибавляют 84 *г* $NaHCO_3$; выпавший I промывают 150 *мл* (40°) воды, выход 95%. К 5 *г* I в 100 *мл* сухого $CHCl_3$ при —5° по каплям прибавляют 3,5 *мл* II; прекращают охлаждение, за 5 мин. т-ра доходит до 15° и затем быстро до 38°, через 5 мин. охлаждают до 0° и отделяют III, выход 44%, т. пл. 167—169° (разл.; из CH_3OH-этилацетата, 1 : 1, или из II). Нагревают при ~ 100° 5 *г* III с 25 *мл* $POCl_3$; отгоняют в вакууме избыток $POCl_3$, к остатку прибавляют 15 *г* IV; по окончании р-ции добавляют 150 *мл* воды, подщелачивают NH_3 и отгоняют с паром избыток IV; остаток растворяют в горячей разб. HCl, фильтруют; из фильтрата NH_3 осаждают V, выход 75%, т. пл. 100,5° (из воды); гексахлороплатинат, т. пл. 260° (разл.). V получают также непосредственно р-цией I (1 моль) с II (1 моль) в 50 *мл* $CHCl_3$ (см. выше), прибавляя после перегруппировки 15 *г* IV, выход 40%. П. Соков

51263. Конденсация 4-винилпиридина и 2-метил-6-винилпиридина с первичными и вторичными амина-

ми. Профт (Über die Kondensation von 4-Vinylpyridin und 2-Methyl-6-vinylpyridin mit primären und sekundären Aminen. Profft Elmar), J. prakt. Chem., 1956, 4, № 1—2, 19—34 (нем.)

Конденсация 4-винилпиридина (**I**) и 2-метил-6-винилпиридина (**II**) с первичными (ПА) и вторичными аминами в присутствии CH_3COOH протекает как р-ция «пиридилэтилирования» соответствующих аминов (см., напр., РЖХим, 1957, 899). В ряде случаев **I** и **II**, реагируя с ПА, дают одновременно продукты моно- (МП) и дипиридилэтилирования (ДП). Процесс преимущественно протекает гладко, хотя в случае **I** иногда осложняется его полимеризацией: р-ция **I** с *н*-дипропиламином (**III**), диизогексиламином (**IV**) и 2-пипеколином (**V**) не дает определенных в-в, а с изопропиламином (**VI**) **I** вообще не реагирует. Приведены условия р-ции и полученные в-ва при р-ции **I** с различными аминами (перечисляются амин, кол-ва (в молях) амина, **I**, CH_3COOH, время р-ции (в часах) и т-ра р-ции в °C, выход в %, т. кип. в °C/*мм* МП, в скобках т. пл. в °C и р-ритель кристаллизации, $n^{20}D$, в квадратных скобках — данные для ДП: выход в %, т. кип. в °C/*мм*, $n^{20}D$): *н*-бутиламин (**VII**), 0,1, 0,22, 0,018, 4,5, 135, 28,7, 162—167/0,2, 1,5390; изогексиламин (**VIII**), 0,3, 0,243, 0,025, 4, кипячение (К), 47,8, 111—117/0,8, —, [6,5, 194/1 —,]; анилин (**IX**), 0,2, 0,22, 0,018, 4, 130, 61, 162—166/0,5 (61,5, эф.), 1,6043; *о*-толуидин (**X**), 0,2, 0,24, 0,022, 4, 130, 88,5, 168—175/0,5 (66—67, эф.), 1,5910; *м*-толуидин (**XI**), 0,2, 0,24, 0,022, 4, 130, 76,3, 184—187/2 и 162—163/0,45, 1,5928; *n*-толуидин (**XII**), 0,2, 0,22, 0,02, 3, 130, 60,9, 180—185/0,5, 1,5969, [13, 236—241/0,25, 1,6001]; *о*-анизидин (**XIII**), 0,2, 0,218, 0,018, 5,25, 130, 72,4, 176—177/0,3, 1,5951; *n*-анизидин (**XIV**), 0,2, 0,218, 0,018, 6,75, 130, 78,1, 180—185/0,4, 1,5871; 2-аминофенил-1-пропиловый эфир (**XV**), 0,2, 0,22, 0,018, 4,5, 140, 71,3, 179—185/0,6, 1,5753; 1-пропокси-2-амино-4-нитробензол (**XVI**), 0,1, 0,142, 0,012, 4, 140, —, 174—244/1,5 (разл.), природа в-ва не установлена; бензиламин (**XVII**), 0,2, 0,218, 0,018, 5,5, 130, 50,2, 143/0,3, 1,5679 [15,8, 235/0,4, 1,5795]; 1-пропокси-4-(1′-метил)-бензиламин (**XVIII**), 0,01, 0,12, 0,01, 4, 140, 63,4, 184—190/1, 1,5420; метиловый эфир антраниловой к-ты (**XIX**), 0,06, 0,068, 0,005, 3, 130, 20, 166/0,6, 1,5947; α-нафтиламин (**XX**), 0,2, 0,22, 0,019, 4, 140, 58,7, 226—228/0,8, —; 1- и 2-аминотетрагидронафталины (∼50 : 50) (**XXI**), 0,1, 0,124, 0,01, 3,5 130, 80, 195—206/0,2, 1,6113; ε-аминокапронитрил (**XXII**), 0,2, 0,24, 0,023, 4, 140, 47, 158—166/0,3, 1,5090 [25,1, 246—256/0,4, 1,5359]; гексаметилендиамин (**XXIII**), 0,1, 0,22, 0,018, 4,5, 120, 14,4, 159—162/0,25, 1,5138 [21,1, 216—219/2,4, 1,5331]; для сравнения 2-винилпиридин: **XVI**, 0,1, 0,142, 0,012, 4, 140, 74,8, —, (105, сп.),—; диэтиламин (**XXIV**), 0,333, 0,314, 0,027, 3, К, 8, 124—128/12, —; **III**, 0,2, 0,22, 0 и 0,02, 7/12 и 3, К, рыхлая масса с т. пл. > 215° и твердый остаток; *н*-дибутиламин (**XXV**), 0,1, 0,14, 0,012, 4,5, 125, 45, 171—175/19, 1,4893; **IV** (т. кип. 218—220°), 0,1, 0,124, 0,01, 3, —, 130, серая масса, т. пл. 276—298°; N-бензиланилин (**XXVI**), 0,158, 0,276, 0,015, 4,5, 140, 55,8, 203—205/0,3, 1,6180; фталимид (**XXVII**), 0,2, 0,22, 0,018, 2, 130, 46,1, —, (143—146; бал.), —; пирролидин (**XXVIII**), 0,1, 0,11, 0,01, 4, 130, 28,4, 145—148/12, 1,5272; пиперидин (**XXIX**), 0,2, 0,23, 0,018, 4, 120, 83,7, 156—160/16, 1,5261; **V**, 0,2, 0,21, 0,018, 4, 120 и 105, желатинообразный остаток; тетрагидрохинолин (**XXX**), 0,068, 0,081, 0,007, 3, 130, 78,8, 171—173/0,2, 1,6004. С **VI** (кипячение 4 часа) р-ция не идет. Аналогичные данные приведены для р-ции **II** с различными аминами (обозначения те же, что и для **I**): *н*-пропиламин, 0,1, 0,21, 0,02, 3, К, 51,7, 125—126/14, 1,5080 [31, 161/0,6, 1,5359]; **VII**, 0,1, 0,21, 0,02, 3,5, К, 52,3, 88—92/0,6, 1,5024; **VIII**, 0,2, 0,21, 0,017, 4,5, 140, 37, 148—152/12, 1,4945 [56,9, 178—183/0,4, 1,5240]; **IX**, 0,2, 0,22, 0,022, 4, 130, 81,6, 154/0,9, (59, —), 1,5914; **X**, 0,2, 0,21, 0,02, 4,130, 81,5, 160—163/0,7, 1,5827; **XI**, 0,2, 0,21, 0,02, 4, 130, 65,5, 152—154/0,8, 1,5830; **XII**, 0,2, 0,21, 0,02, 3, 130, 68,4, 176/0,5, 1,5860; **XIII**, 0,2, 0,21, 0,02, 4, 130, 68,6, 164/0,2, 1,5852; **XIV**, 0,2, 0,21, 0,02, 4, 130, 67,2, 168—170/0,15, 1,5791 [4,2 225—230/0,25, —]; **XV**, 0,2, 0,21, 0,02, 4,5, 140, 76,3, 174—176/0,4, 1,5679; **XVI**, 0,0842, 0,165, 0,008, 4, 140, 19,6, 207/1,7, (105, —), 1,6071; **XVII**, 0,2, 0,21, 0,02, 4, 140, 37, 136—146/0,6, 1,5583, [18,6, 204—208/0,6, 1,5680]; **XVIII**, 0,1, 011, 0,01, 4, 140, 78,2, 176—181/0,6, 1,5426; **XIX**, 0,062, 0,068, 0,007, 4, 130, 51,2 179—182/0,2, 1,5949; **XX**, 0,2, 0,201, 0,02, 4, 140, 67,6, 211—218/0,8, 1,6497; **XXI**, 0,1, 0,118. 0,012, 3, 130, 77,8, 180—192/0,1, —; **XXII**, 0,2, 0,24, 0,027, 4, 140, 57, 169—170/0,8, 1,5120 [27,2, 232/1, 1,5225]; **XXIII**, 0,1, 0,21,0,02, 4,5, 120, 23,8, 170—182/1,9, 1,5220, [23,4, 228—234/1,9, 1,5341]; **XXIV**, 0,333, 0,35, 0,033, 4,5, К, 39, 124—125/12, 1,4983; **III**, 0,333, 0,35, 0,033, 4,5, К, 44,7, 145—148/12, 1,4912; **XXV**, 0,333, 0,35, 0,033, 4,5, К, 47, 122—126/1,2, 1,4882; **IV**, 0,2, 0,22, 0,022, 4,5, К, 43,6, 148—154/1,1, 1,4850; **XXVI**, 0,2, 0,21, 0,02, 4, 140, 54,8, 202—204/0,6, 1,6115; **XXVII**, 0,2, 0,21, 0,027, 4, 130, —, продукт полимеризации с т. пл. > 205°; **XXVIII**, 0,1, 0,105, 0,01, 4, 120, 21,1, 140—141/12, 1,5250; **XXIX**; 0,1, 0,101, 0,008, 3,5, 120, 87,7, 151—152/12, 1.5212; **V**, 0,2, 0,2, 0,032, 4, 130, 57, 160—161/12, 1,5191; **XXX**, 0,068, 0,076, 0,007, 3, 130, 62,8, 152/0,15, 1,5939. С. Гурвич

51264. **Получение магнийорганических производных α-пиколина и хинальдина замещением активного атома водорода на остаток галогенида магния. Мареков** (Préparation de dérivés organomagnésiens de α-picoline et quinaldine en substituant un groupe magnésyl à un atome actif d'hydrogène. Marécoff N.), Докл. Болгар. АН, 1956, № 1, 35—38 (франц.; рез. русск.)

Взаимодействием α-пиколина (**I**) или хинальдина (**II**) с *изо*-C_3H_7MgCl (**III**) в отсутствие р-рителя получены магнийорганич. соединения с MgCl в боковой цепи, которые с бензофеноном (**IV**) или бензальдегидом (**V**) дают соответствующие спирты. К 0,05 моля **III** (из 1,2 *г* Mg и 4 *г* *изо*-C_3H_7Cl) в эфире добавляют 0,04 моля **II**, отгоняют эфир, нагревают 1,5 часа при 80°, прибавляют эфир и (при размешивании, по каплям) эфир. р-р 0,04 моля **IV**, кипятят при размешивании 4 часа и гидролизуют на льду 15%-ным р-ром NH_4Cl; выход 1,1-дифенил-2-(хинолил-2′)-этанола 85%, т. пл. 168—169° (из сп.). Аналогично взаимодействием продукта р-ции 0,1 моля **III** и 0,08 моля **I** с 0,08 моля **V** или **IV** получены: 1-фенил-2-(пиридил-2′)-этанол, выход 45%, и 1,1-дифенил-2-(пиридил-2′)-этанол, выход 70%, т. пл. 150—151° (из сп.). Г. К.

51265. **О производных 2-фенил-4-(оксиацетил)-хинолина с противоартритной активностью. Цорн, Манкель** (Über antiarthritisch wirksame Derivate des 2-Phenyl-4(oxy-acetyl)-chinolins. Zorn Bernhard, Mankel Auguste), Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem., 1954, 296, № 5—6, 239—245 (нем.)

Поскольку многие ароматич. соединения, содержащие в боковой цепи кетольную группу, обладают противоартритной активностью, синтезированы производные 2-фенил-4-(оксиацетил)-хинолина, полученные из хлорангидридов соответств. карбоновых к-т с помощью CH_2N_2 по указанной ниже схеме. Опыты на животных показали, что они обладают заметной противоартритной активностью; наиболее активным оказался 6-метокси-2-фенил-4-(ацетоксиацетил)-хинолин (**IIг**). 8 *г* хлоргидрата атофанилхлорида при —5° понемногу вносят в эфир. р-р CH_2N_2 (из 30 *г* нитрозометилмочевины), через несколько часов упариванием в вакууме и кристаллизацией при охлаждении выделяют 3 *г* 2-фенил-4-(диазоацетил)-хинолина (**Iб**), т. пл. 98°. 2 *г* **Iб** растворяют при 60° в 5 *мл* $(CH_3CO)_2O$, осторожно нагревают в течение 2—3 час. до 100° и по

охлаждении с добавлением нескольких капель лед. CH_3COOH выделяют 2-фенил-4-(ацетоксиацетил)-хинолин (**Iг**), т. пл. 88°. Р-р 1 *г* **Iб** в 15 *мл* диоксана при 20°

$$XCOCl + CH_2N_2 \quad Ia-IVa \longrightarrow XCOCHN_2 \ (Iб-IVб) \begin{cases} \xrightarrow{H_2SO_4} XCOCH_2OH & Iв-IVв \\ \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} XCOCH_2OCOCH_3 & Iг-IVг \end{cases}$$

X= [6-R, 7-R′, 8-R″-хинолил-4]-2-C_6H_4R'''-*n*

I $R=R'=R''=R'''=H$
II $R=OCH_3$, $R'=R''=R'''=H$
III $R=R'=R'''=H$, $R''=OCH$
IV $R=R''=R'''=H$, $R'=OCH_3$

смешивают с 3 *мл* 2 н. H_2SO_4, через 30 мин. кратковременно нагревают при 40°, по охлаждении выделяют 0,45 *г* 2-фенил-(4-оксиацетил)-хинолин (**Iв**), т. пл. 118° (из CH_3OH). Аналогично из 2 *г* хлорангидрида 6-метокси-2-фенилхинолин-карбоновой-4 к-ты (**IIа**) получают 1 *г* 6-метокси-2-фенилхинолил-4-диазокетона (**IIб**), т. пл. 132°; из 2 *г* **IIб** получают взаимодействием с $(CH_3CO)_2O$ 1,5 *г* **IIг**, т. пл. 123° (из лед. CH_3COOH). При осторожном нагревании р-ра **IIб** в диоксане с 2 н. H_2SO_4 получают 6-метокси-2-фенил-4-(оксиацетил)-хинолин (**IIв**), т. пл. 140° (из разб. сп.). Из 2 *г* хлорангидрида 8-метокси-2-фенилхинолин-4-карбоновой к-ты (**IIIа**) получают 1,4 *г* 8-метокси-2-фенилхинолил-4-диазокетона (**IIIб**), который, вследствие его неустойчивости, немедленно подвергают дальнейшему превращению; из 2 *г* **IIIб** получают 1,69 *г* 8-метокси-2-фенил-4-(ацетоксиацетил)-хинолина (**IIIг**), т. пл. 63°, или 1,08 *г* 8-метокси-2-фенил-4-(оксиацетил)-хинолина (**IIIв**), т. пл. 74°. Из 2 *г* 7-метокси-2-фенилхинолил-4-диазокетона (**IVб**, т. пл. 142°) получают 1,3 *г* 7-метокси-2-фенил-4-(ацетоксиацетил)-хинолина (**IVг**), т. пл. 123°, или 1,08 *г* 7-метокси-2-фенил-4-(оксиацетил)-хинолина (**IVв**), т. пл. 162°; омылением **IVг** 2%-ным р-ром NaOH в спирте получают **IVв**. Р-р 2 *г* *n*-анизидина в 10 *мл* абс. спирта смешивают с р-ром 3 *г* *n*-цианбензальдегида в 15 *мл* абс. спирта и отфильтровывают *n*-цианбензилиден-*n*-анизидин, т. пл. 108° (из сп.). К суспензии 3 *г* последнего в 25 *мл* абс. спирта при 60° постепенно при перемешивании прибавляют 2 *г* свежеперегнанной пировиноградной к-ты, кипятят 4 часа и после 24-часового стояния при 0° отфильтровывают и промывают эфиром 2,8 *г* 6-метокси-2-(4-цианфенил)-хинолин-карбоновой-4 к-ты, т. пл. 214° (из петр. эф.). 2 *г* этого нитрила омыляют кипячением в течение 5 час. с метанольным р-ром KOH, отгоняют CH_3OH, прибавляют немного воды и подкислением разб. HCl выделяют 6-метокси-2-(4-карбоксифенил)-хинолин-карбоновую-4 к-ту, т. пл. 245° (из сп.). 2 *г* последней кипятят 5 час. с 20 *мл* $SOCl_2$, удаляют в вакууме $SOCl_2$ и размешиванием с не содержащим спирта эфиром выделяют хлоргидрат хлорангидрида 6-метокси-2-(4-хлоркарбоксифенил)-хинолин-карбоновой-4 к-ты, т. пл. 196°. 1,5 *г* этого хлоргидрата при —5° обрабатывают 10 *экв.* CH_2N_2, после 2-часового стояния при 0° упаривают в вакууме до ~ 5 *мл* и отфильтровывают 6-метокси-4-(диазоацетил)-2-[4-(диазоацетил)-фенил]-хинолин (**V**), т. пл. 123°. 2 *г* **V** в 20 *мл* диоксана нагревают до 40° и прибавляют по каплям 1 *мл* 2 н. H_2SO_4, после 24-часового стояния при 20° нагревают с размешиванием при 50° до окончания выделения N_2, после чего непродолжительное время кипятят. Разбавлением водой выделяют 6-метокси-4-(оксиацетил)-2-[4-(оксиацетил)-фенил]-хинолин, т. пл. 102—106°. 1 *г* **V** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ с прибавлением пиридина и разбавлением водой выделяют 0,9 *г* 6-метокси-4-(ацетоксиацетил)-2-[4-(ацетоксиацетил)-фенил]-хинолина, т. пл. 70° (разбавлением водой р-ра в горячей лед. CH_3COOH). В. Уфимцев

51266. **Применение сафрола в качестве лекарственного сырья. VII (1). Новый синтез 3,4-метилендиоксибензилметилкетона. VII. (2). Синтез 1-[3′(β-диэтиламиноэтокси)-фенил]-3-метил-6,7-метилендиоксиизохинолина и его 3,4-дигидропроизводного.** **Фудзисава, Дэгути** (醫藥品原料としてサフロールの利用研究.第7報.その1, 3,4-Methylenedioxybenzyl Methyl Ketoneの新合成法.その2. 1-[3′(β-Diethyl-aminoethoxy)-phenyl]-3-methyl-6,7-methylenedioxyisoquinoline及びその3,4-Dihydro誘導體の合成研究.藤澤俊郎,出口義雄),藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 9, 975—977, 977—979 (японск.; рез. англ.)

VII. (1). К 34 *г* 30%-ной H_2O_2 и 150 *г* 80%-ной HCOOH добавляют по каплям 32,4 *г* изосафрола в 120 *мл* $(CH_3)_2CO$ при т-ре ниже 40°, смесь перемешивают 2 часа, выдерживают ~ 12 час., HCOOH и $(CH_3)_2CO$ отгоняют в вакууме, получают 61 *г* остатка (**I**). 30 *г* **I** в 30 *мл* CH_3OH и 180 *г* 15%-ной H_2SO_4 нагревают 3 часа, смесь охлаждают и извлекают эфиром, промывают водой и 5%-ной NaOH, выход 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCH_3$ (**II**) 10,3 *г* (58%), т. кип. 108—112°/2 *мм*; оксим, т. пл. 85—88°; семикарбазон, т. пл. 162—163°.

VII. (2). 18 *г* **II** в CH_3OH обрабатывают 9 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ и 13 *г* CH_3COONa в небольшом кол-ве воды (1,5 часа, ~ 100°), добавляют воды для растворения NaCl, фильтруют в горячем состоянии, охлаждают, выход 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2C(=NH)CH_3$ (**III**) 18 *г* (94%), т. пл. 85—87°. К 12 *г* **III** в 140 *мл* безводн. спирта добавляют порциями 20 *г* Na, затем немного спирта и воды, подкисляют HCl, спирт и воду отгоняют в вакууме, остаток извлекают эфиром, получают 6 *г* 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2CH(NH_2)CH_3$ (**IV**), т. кип. 116—125/4—6 *мм*; или 23 *г* **II** и 65 *г* $HCONH_2$ нагревают 5 час. при 190°, охлаждают, добавляют 100 *мл* воды, извлекают C_6H_6, остаток после отгонки C_6H_6 нагревают 2 часа (100°) с 8 *мл* CH_3OH и 75 *мл* 15%-ной HCl, удаляют CH_3OH, подщелачивают р-ром NaOH, масло извлекают бензолом, выход **IV** 11,7 *г* (49%), т. кип. 122—127°/5 *мм*. 14,7 *г* $C_6H_5CH_2OC_6H_4COOH$ в 10 *мл* C_6H_6 обрабатывают по каплям 28 *г* $SOCl_2$ (3 часа), избыток $SOCl_2$ удаляют в вакууме, остаток извлекают эфиром и вытяжку добавляют к 10 *г* **IV**, 40 *г* $NaHCO_3$, 100 *мл* эфира и 200 *мл* воды, перемешивают 1,5 часа фильтруют, промывают водой и эфиром, выход 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH_2CH(CH_3)NHCOC_6H_4OCH_2C_6H_5$-*м* (**V**) 16,7 *г* (80%), т. пл. 105—107° (из абс. сп.) 8 *г* **V** в 50 *мл* $C_6H_5CH_3$ обрабатывают 16 *г* $POCl_3$ (2 часа), охлаждают, выдерживают ~ 12 час., верхний слой декантируют, нижний слой обрабатывают небольшим кол-вом CH_3OH, фильтруют с углем и водой, фильтрат подщелачивают NH_4OH, выход 1-(3-бензилоксифенил)-3-метил-3,4-дигидро-6,7-метилендиоксиизохинолина (**VI**) 6,6 *г* (85%), т. пл. 105—107° (из сп.). 4,5 *г* **VI** в небольшом кол-ве CH_3OH и 45 *мл* 20%-ной HCl нагревают 2 часа, продукт фильтруют с углем и водой, фильтрат обрабатывают р-ром NaOH, добавляют р-р NH_4Cl в избытке, отфильтровывают, промывают водой, выход 1-(3-HOC_6H_4)-аналога **VI** (**VII**) 2,5 *г* (73%), т. пл. 171—173° (из CH_3OH). 2,8 *г* **VII** в 11,5 *г* 2%-ного р-ра C_2H_5ONa обрабатывают небольшим кол-вом NaJ и 1,5 *г* $(C_2H_5)_2NCH_2CH_2Cl$ (3 часа, ~ 100°), фильтруют, фильтрат концентрируют в вакууме, остаток извлекают разб. HCl, фильтруют с углем, подщелачивают р-ром NaOH, извлекают бензолом, получают 2,7 *г* (71%) 1-[3-$(C_2H_5)_2NCH_2CH_2OC_6H_4$]-аналога **VII** (**VIII**); дипикролонат, т. пл. 203° (разл.). 2,3 *г* Pd/C (0,3 *г* Pd) 0,8 *г* $C_6H_5CH=CHCOOH$, 1,2 *г* **VI** в 40 *мл* ксилола нагревают 5 час., фильтруют, концентрируют в вакууме, остаток растворяют в разб. HCl, фильтруют с углем, подщелачивают NH_4OH, получают 1-(3-бензилоксифенил)-3-метил-6,7-метилендиоксиизохинолин (**IX**), т. пл. 115—117° (из CH_3OH). **IX** в 1 *мл* спирта и 10 *мл* 20%-ной HCl (2 часа, 100°), фильтруют с углем, добавляют разб.

р-р NaOH, затем избыток насыщ. р-ра NH_4Cl, выход 1-(3-HOC_6H_4)-аналога **IX** 0,3 *г* (33%), т. пл. 368° (разл., из сп.). Сообщение VI см. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 939.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 16, 10958. К. Kitsuta

51267. Синтез метилового эфира 8-оксихинолизидинкарбоновой-3 кислоты. Винтерфельд, Клауке (Die Synthese des 8-Oxychinolizidin-3-carbonsauremethylesters. Winterfeld K., Klauke E.), Arch. Pharmazie, 1956, **289/61**, № 8, 405—408 (нем.)

Описан синтез метилового эфира 8-оксихинолизидинкарбоновой к-ты (**I**). Из 2,5-лутидина по видоизмененному методу (Black C., Depp E., J. Organ. Chem., 1949, **14**, 14) синтезируют диметиловый эфир изоцинхомероновой к-ты (**II**), выход 52%. Р-р 10 *г* **II** в 50 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют при 50° над 0,15 *г* PtO_2 и получают диметиловый эфир гексагидроизоцинхомероновой к-ты (**III**), выход 65%, т. кип. 103—104°/0 9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4710; пикрат, т. пл. 111—113° (из сп.); пикролонат, т. пл. 158—160° (из сп.). Смесь 5 *г* **III**, 4,5 *г* метилового эфира γ-броммасляной к-ты и 3 *г* K_2CO_3 при перемешивании нагревают при 100° до прекращения выделения газа, выливают в воду, экстрагируют и получают метиловый эфир γ-(2,5-дикарбометокси-N-пиперидил)-масляной к-ты (**IV**), выход 60%, т. кип. 155—156°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 14707. К суспензии CH_3ONa (из 1,26 *г* Na и 1,76 *г* CH_3OH) в 100 *мл* эфира прибавляют р-р 15 *г* **IV** в 30 *мл* эфира, кипятят, перемешивают 15 мин. и получают диметиловый эфир 8-кетохинолизидиндикарбоновой-3,7 к-ты (**V**), выход 84%, т. пл. 77—79° (из лигр.). Р-р 8 *г* **V** в 30 *мл* разб. HCl (1 : 1) нагревают 3 часа при 80°, р-ритель отгоняют в вакууме, к остатку прибавляют 40 *мл* CH_3OH и 10 *мл* конц. H_2SO_4, кипятят 5 час., выдерживают ~ 12 час., подщелачивают 20%-ным р-ром K_2CO_3 и получают метиловый эфир 8-кетохинолизидинкарбоновой-3 к-ты (**VI**), выход 86%, т. кип. 104—106°/0,2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4954; пикрат, т. пл. 152,5—154,5°. Р-р 1,5 *г* **VI** в 15 *мл* лед. CH_3COOH гидрируют над 10 *мг* PtO_2 и получают **I**, т. пл. 127—132°, вероятно, смесь стереоизомеров.

В. Андреев

51268. Реакции производных гидразина. IX. Взаимодействие фенилгидразина с β-замещенными пропионитрилами. Кост А. Н., Ершов В. В., Ж. общ. химии, 1956, **26**, № 11, 3132—3134

Изучена р-ция различных RCH_2CH_2CN (**I**) (**Iа** R = $(CH_3)_2N$, **Iб** R = Cl, **Iв** R = C_2H_5 (или *н*-C_4H_9)O, **Iг** R = HO) с $C_6H_5NHNH_2$ (**II**) в присутствии C_2H_5ONa в C_2H_5OH (**III**) или в C_4H_9OH (**IV**), приводящая к образованию 3-амино-I-фенилпиразолина (**V**). Наилучший выход получен с **Iа** (5,5 часа, **IV**, выход 87%), несколько хуже р-ция идет с **Iб** и **Iв** (8 час., **III** или **IV**, выходы 52,8—65,2%), низкий выход получен с **Iг** (8 час., **III**, 37% или 8 час., **IV**, 19,3%). Полученные в-ва охарактеризованы спектрами поглощения. Смесь р-ра C_2H_5ONa (из 0,5 *г* Na и 20 *мл* спирта) 0,1 моля **II** и 0,1 моля **I** кипятят 8 час., выделяют **V**, т. пл. 169° (из **III**). Размешивают 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ с 50 *г* **V** (1 час, 20°), выделяют водой 3-ацетил-**V**, выход 40,3%, т. пл. 192°. Кипятят **V** и *о*-HOC_6H_4CHO (по 0,035 моля) с 40 *мл* **III** 1 час, получают *о*-$HOC_6H_4CH{=}NC{=}NN(C_6H_5)CH_2CH_2$ (**VI**), выход 60%, т. пл. 128° (разл., из **III**); **VI** образует с солями Cu^{2+} комплекс с т. пл. 145° (разл.). Сообщение VIII см. РЖХим, 1957, 30635.

Е. Головчинская

51269. Исследование амидных производных антипиринтиокарбоновой-4 и антипиринкарбоновой-4 кислот. Яник, Коцва (Z badań nad amidowymi pochodnymi kwasów 4-tiokarboksylowego i 4-karboksylowego antypiryny. Janik Bolesław, Kocwa Aleksander), Dissert. pharmac. PAN, 1956, **8**, № 3, 191—201 (польск.; рез. русск., англ.)

Синтезированы монозамещ. амиды (где R — заместитель) антипиринтиокарбоновой-4 (**I**) и антипиринкарбоновой-4 к-ты (**II**). Установлено, что при нагревании этилового эфира антипириндитиокарбоновой-4 к-ты (**III**) или **I** (R = H) с водн. р-ром NH_3 под давлением образуется 1-фенил-2-метил-3-амино-4-ацетилпиразолон-5, а не **II** (R = H), как описано ранее (Kocwa A., Dissert. Pharm., 1950, **II**, 21—32). Смесь 0,01 моля **III** и ~ 0,5 моля 70%-ного водн. этиламина кипятят 2 часа, подкисляют разб. HCl, получают **I** (R = C_2H_5) (**Iа**), т. пл. 169—170° (из сп.); взвесь 2,8 *г* **Iа** и 0,02 моля желтой HgO в 100 *мл* 30%-ного спирта кипятят 2 часа, фильтруют, из фильтрата выделяют **II** (R = C_2H_5), т. пл. 177—178° (из воды). Аналогично **Iа** при действии соответствующих аминов на **III** получают **I** (в безводн. среде) и из них **II** (приводится R, т. пл. **I** (из сп.) и **II** (из разб. сп.) в °C): *о*-толил, 175,5—176,5, 236—237; *п*-толил, 202,5—203; 219; β-(тиоантипироил-)-аминоэтил (**Iб**) (для **I** из **III** и водн. этилендиамина) 242—244; β-(антипироил-4)-аминоэтил (для **II**), 234—235; **Iб** при стоянии на свету разлагается, образуя в-во с т. пл. 177—178°. При р-ции **I** (R = H или C_6H_5) с желтой HgO в описанных условиях получают соответствующие **II**, т. пл. 242—243° и соответственно 250°.

Т. Амбруш

51270. О расщепляемых С—С-связях. Действие пернеозона. Сообщение VII. Кусмано, Тиберио (Sui legami «lidenici». Azione di perneozonio. Nota VII. Cusmano Sigismondo, Tiberio Tito), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 5—7 507—514 (итал.)

В продолжение прошлых работ (Gazz. chim. ital., 1952, **82**, 98, 191, 341, 373, 421) изучено действие H_2O_2 (пернеозон) на бензальцианацетофенон (**I**) в присутствии NH_3. В результате р-ции образуется амид 3-фенил-2-бензоил-2,3-эпоксипропионовой к-ты (**II**). Строение **II** подтверждено: 1) образованием хлоргидринов, т. пл. 175° (из разб. сп.) и т. пл. 136—146° (выделен разбавлением маточного р-ра водой), при действии конц. HCl (~ 20°, 4—5 дней) на спирт. суспензию **II** (принадлежность структур $C_6H_5CH(OH)CCl(COC_6H_5)$-$CONH_2$ или $C_6H_5CHClC(OH)(COC_6H_5)CONH_2$ полученным в-вам не установлена), 2) образованием фенилгидразона **II** с т. пл. 225° (из сп.), 3) действием конц. HCl на спирт. суспензию фенилгидразона **II** (кипячение 1 час) с образованием амида 1,3,5-трифенилпиразолкарбоновой-4 к-ты т. пл. 199—200° (из сп.); строение последнего подтверждено превращением в нитрил 1,3,5-трифенилпиразолкарбоновой-4 к-ты, т. пл. 192° (из сп.), при кипячении амида с $(CH_3CO)_2O$ в течение 3 час., а также омылением амида водно-спирт. р-ром KOH (кипячение 30—40 час.) до 1,3,5-трифенилпиразолкарбоновой-4 к-ты, т. пл. 238° (из сп.). Последняя при кипячении (5—6 час.) с 85%-ной H_3PO_4 дает 1,3,5-трифенилпиразол, т. пл. 136—137° (из сп.). 5 *г* **I** нагревают в 25 *мл* спирта до растворения, после охлаждения вводят 1 *мл* NH_4OH и затем по каплям 5 *мл* H_2O_2, получают **II**, т. пл. 185° (из сп.).

Л. Яновская

51271. Триптамины, карболины и родственные соединения. Часть II. Удобный метод синтеза триптаминов и β-карболинов. Абрамович, Шапиро (Tryptamines, carbolines, and related compounds. Part II. A convenient synthesis of tryptamines and β-carbolines. Abramovitch R. A., Shapiro D.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4589—4592 (англ.)

Описан синтез триптамина (**I**) по схеме: 3-фенилгидразон 2,3-диоксопиперидина (**II**) → 1,2,3,4-тетрагидро-1-оксо-β-карболин (**III**) → триптаминкарбоновая-2 к-та (**IV**) → **I**. Аналогично осуществлен синтез некоторых производных **I**. Восстановлением **III** и его произ-

водных получены 1,2,3,4-тетрагидро-β-карболин (V) и его производные. Р-р 5 *г* *п*-анизидина в 60 *мл* воды и 11 *мл* конц. HCl диазотируют 3,6 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, избыток HNO_2 разрушают мочевиной, нейтрализуют (при 0°) р-ром Na_2CO_3, фильтрат прибавляют к охлажд. смеси 68 *г* этилового эфира 2-оксопиперидинкарбоновой-3 к-ты с р-ром 2,4 *г* KOH в 80 *мл* воды (предварительно выдержанной ~12 час. при 30°), подкисляют CH_3COOH до pH 3—4, перемешивают 6 час. при 0—5° и оставляют на ~ 12 час. в рефрижераторе; получают 3-(*п*-метоксифенил)-аналог **II** (**VI**), выход 6,7 *г*, т. пл. 176—177° (из воды). При проведении той же р-ции при pH>7 образуется только смола; при pH 6—7 образуется неустойчивое в-во (**VII**) с т. пл. 112,5° (разл.), вероятно, 3-(*п*-метоксифенилазо)-производное 2-оксопиперидина. Аналогично получен 3-(*п*-бензилоксифенил)-аналог **II** (**VIII**), т. пл. 185—186° (из водн. сп.). Смесь 1 *г* **II** и 5 *мл* полифосфорной к-ты медленно нагревают при перемешивании, выдерживают 5 мин. при 120—125° и по охлаждении обрабатывают водой; получают **III**, выход 0,85 *г*, т. пл. 183—185° (из водн. сп.); пикрат, т. пл. 195—197° (из сп.). **III** получен также кипячением (30 мин.) 1 *г* **II** с 4 *мл* 70%-ной HCOOH, выход 0,7 *г*. Аналогично (с 90%-ной и 70%-ной HCOOH) получают: из 5 *г* **VI** 3,1 *г* 6-метокси-**III** (**IX**), т. пл. 275—277° (из сп.), и из 8 *г* **VIII** 5,2 *г* 6-бензилокси-**III** (**X**), т. пл. 199—201° (из разб. сп.); **IX** получен также при циклизации **VII**. 0,5 *г* **III** кипятят 5 час. с 10 *мл* 2 н. р-ра KOH в 50%-ном спирте, упаривают до 5 *мл*, прибавляют 5 *мл* воды, фильтруют и подкисляют CH_3COOH; получают **IV**, выход 0,45 *г*, т. пл. 241—242° (разл., из водн. сп.). Аналогично из 0,5 *г* **IX** получают 0,53 *г* 5-метокси-**IV** (**XI**), т. пл. 246—248° (разл., из водн. сп.), и из 1 *г* **X** 1 *г* 5-бензилокси-**IV** (**XII**), т. пл. 243—244° (из 90%-ного сп.). 0,33 *г* **IV** кипятят 1 час с 5 *мл* 5%-ной HCl и подщелачивают; получают 0,2 *г* **I**, т. пл. 115°, пикрат, т. пл. 245—246° (разл., из водн. ацетона). Аналогично из 2 *г* **XI** получают 1,45 *г* 5-метокси-**I** (**XIII**), т. пл. 120—121°; пикрат, т. пл. 219° (разл., из сп.). **XIII** получен также кипячением 0,5 *г* **XI** с 4,2 *г* *п*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ (**XIV**) в 5 *мл* воды, выход 0,2 *г*. **XII** не поддается декарбоксилированию; при нагревании с **XIV** получен *п*-толуолсульфонат **XII**, т. пл. 197—198° (из разб. сп.). К суспензии 1 *г* **IX** в 25 *мл* кипящего сухого бутанола прибавляют 2,5 *г* Na, через 0,5 часа охлаждают, прибавляют 25 *мл* 90%-ного спирта и 25 *мл* воды и отгоняют с паром; из р-ра выпадает 6-метокси-**V**, выход 0,35 *г*, т. пл. 221—222°; пикрат, т. пл. 240—241° (разл., из сп.). Аналогично из 1 *г* **III** получают 0,3 *г* **V**, т. пл. 200—202°; пикрат, т. пл. 253° (разл., из смеси сп.-ацетон). Часть I см. РЖХим, 1955, 51932.

В. Аваева

51272. **Изучение производных пиразолона. I. Синтез 1-фенил-3,4-диметилпиразолона-5. Сираи, Ясиро** (ピラゾロン誘導體の研究. 第1報.1-フエニル3,4ジメチルピ 5ラゾロンの合成. 白井秀明,八代有) 》名古屋 市立大學藥學部 紀要》 Нагоя сирицу дайгаку якугакубукиё, Bull. Nagoya Univ. Pharmac. School., 1955, № 3, 30—33 (японск.)

4,5 *г* $C_6H_5NHNH_2$ смешивают с 6 *г* $CH_3COCH(CH_3)$-$COOC_2H_5$, по окончании экзотермич. р-ции отгоняют воду и спирт в вакууме, остаток нагревают 3 час. при 140° в токе CO_2, на другой день добавляют эфир, получают 6,4 *г* 1-фенил-3,4-диметилпиразолона-5 (**I**), т. пл. 127—132° (из сп.); из эфир. р-ра выделены *бис*-(1-фенил-3,4-диметилпиразолон-5) (**II**) с т. пл. 164°; в-во (**III**) с т. пл. 143°, неустановленного строения и в-во с т. пл. 172° — ацетильное производное **I**, которое образуется также при кипячении (3 час.) **I** с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии CH_3COONa. **II** и **III** образуются при длительном (1 час) кипячении **I** в метаноле или спирте. **II** образуется также при действии $NaNO_2$ на **I** в 5%-ной H_2SO_4. **III** превращается в **II** при кипячении (1 час) в метаноле.

Л. Яновская

51273. **Основания Манниха как промежуточные продукты при образовании замещенных в ядре ариламинов из соединений, содержащих CH-группу, обладающую кислотными свойствами, формальдегида и первичных или вторичных аминов. Тезинг, Циг, Майер** (Mannich-Basen als Zwischenprodukte bei der Umsetzung von CH-aciden Verbindungen mit Formaldehyd und primären oder sekundären aromatischen Aminen zu kernsubstitutierten Arylaminen. Thesing Jan, Zieg Hermann, Mayer Hans), Chem. Ber., 1955, **88**, № 12, 1978—1988 (нем.)

Показано, что соответствующие основания Манниха (ОМ) являются промежуточными продуктами при образовании пара-замещ. анилинов (ЗА) из антипирина (**I**) или β-нафтола (**II**), CH_2O и анилина (**IIIа**), N-метил-(**IIIб**) или N,N-диметил-(**IIIв**)-анилинов в кислой среде. Действительно, если р-цию **I**, CH_2O и **IIIа** в кислой среде, приводящую в течение 48 час. к *п*-(антипирил-4-метил)-анилину (**IV**), прервать через 5—10 мин., то удается выделить типичное ОМ: N-(антипирил-4-метил)-анилин (**V**); кроме того при получении **IV** по Бодендорфу и Рафу (см. РЖХим, 1956, 847) выделен N,4-ди-(антипирил-4-метил)-N-метиланилин (**VI**), очевидно, обладающий функциями как ОМ, так и ЗА; наконец, если к реакционной смеси **I**, CH_2O и **IIIв** в кислой среде, из которой получается только моногидрат метилен-*бис*-антипирина (**VII**), но не получается *п*-(антипирил-4-метил)-N,N-диметиланилин (**VIII**), добавить 0,5 моля **IIIа**, то удается получить **VIII** с выходом 58,5%, т. пл. 149—150° (из сп.), что может быть объяснено только промежуточным образованием **V**, от которого затем отщепляется **IIIа** и образующийся остаток алкилирует **IIIв** в **VIII**. Эти же отношения отчетливо выступают при аналогичных р-циях **II** или индола: так **II** и индол, не конденсирующиеся с CH_2O и **IIIв** в кислой среде, легко дают при добавке к реакционной смеси 0,1 моля **IIIб** *п*-(2-оксинафтил-1-метил)-(**IX**) и *п*-скатил-(**X**)-N,N-диметиланилины; и при р-ции **II** с CH_2O и **IIIб** при 20° получается ОМ, N-(2-оксинафтил-1-метил)-N-метиланилин (**XI**), которое при действии CH_3COOH превращается в *п*-(2-оксинафтил-1-метил)-N-метиланилин (**XII**), образующийся также непосредственно при нагревании смеси **II**, CH_2O и **IIIб** с CH_3COOH. К р-ру 0,033 моля **I** и 0,026 моля 35%-ного CH_2O в 15 *мл* воды добавляют 0,025 моля **IIIа** в 12,5 *мл* 2 н. HCl, оставляют на 9 мин. при 25°, встряхивают с $CHCl_3$, приливают 15 *мл* 2 н. р-ра NH_4OH и отделяют **V**, выход 60,3%, т. пл. 140—141° (из ацетона). Смесь 0,025 моля **I**, 0,025 моля **IIIб** и 0,033 моля CH_2O нагревают 30 мин. при 120°, продукт растирают с 5 *мл* эфира и отделяют **VI**, выход 0,44 *г*, т. пл. 163° (из CH_3COOH); или к смеси 0,023 моля *п*-(антипирил-4-метил)-N-метиланилина, 0,025 моля **I** и 0,1 *л* CH_3OH приливают по каплям 0,025 моля 35%-ного CH_2O, оставляют на 2 часа, отгоняют р-ритель и получают **VI**, выход 57%. Р-р 0,05 моля **I** и 0,05 моля CH_2O в 30 *мл* воды смешивают с р-ром 0,062 моля **IIIв** в 40 *мл* 2 н. HCl и 60 *мл* спирта, оставляют на 2 дня при 20°, отгоняют при 40° спирт и извлекают $CHCl_3$ **VII**, выход 99%, т. пл. 157—165° (из сп.). К охлаждаемому льдом р-ру 0,05 моля **II**, 0,05 моля **IIIв** и 0,005 моля **IIIб** в 10 *мл* CH_3COOH приливают по каплям 4,3 *мл* 35%-ного CH_2O, смесь оставляют на 12 час. в холодильнике, разбавляют 0,2 *л* воды, р-р нейтрализуют $NaHCO_3$ и извлекают эфиром **IX**, выход 90%, т. пл. 142—143° (из сп.); аналогично получают **X**, выход 60%, т. пл. 141—142° (из сп.). Смесь 0,05 моля **II**, 0,05 моля **IIIб** в 5 *мл* спирта и 0,05 моля 40%-ного CH_2O оставляют на 1,5 часа и получают **XI**, выход 98%, т. пл. 87—88° (из сп.). К смеси 0,05 моля **II** и

0,05 моля **IIIб** в 25 *мл* CH_3COOH приливают по каплям при 5° 0,05 моля CH_2O, оставляют на 12 час. в темноте, или 7,2 *г* **XI** и 20 *мл* CH_3COOH оставляют в темноте на 16 час., приливают 0,3 *л* воды, затем 20 *мл* 5 н. HCl, извлекают эфиром, кипятят, нейтрализуют $NaHCO_3$ и получают **XII**, выход 18—31%, т. пл. 163,5—165° (из сп.). Д. Витковский

51274. Исследование образования кольца с ортомуравьиным эфиром. Танабэ (正蟻酸エステルによる閉環反應. 田邊良久), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1955, 5, 61—62 (японск.; рез. англ.)

Показано, что *о*-фенилендиамин и *о*-аминофенол при нагревании с $CH(OC_2H_5)_3$ образуют бензимидазол и бензоксазол соответственно, тогда как с 4,5,6-триаминопиримидином циклизация не происходит, вместо этого идет формилирование с образованием 5-формиламино-4,6-диаминопиримидина. М. Линькова

51275. Азопротеиновая иммунизация. I. Денатурированные протеины. 1. Синтез порфириндина, реактива на тиолгруппу. Окано, Фукугава (アゾ蛋白免疫法の研究.第1報.變性蛋白質.1SH基試藥Porphyrinolinの合成について.岡野定輔, 深川安彦), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, 74, № 10, 1059—1061 (японск.)

Изучались методы синтеза порфириндина (см. Lillevik и др., J. Organ. Chem., 1942, 165; Kuhn Franke, Ber., 1935, 65, 1528). Подтверждено, что маслянистое в-во, образующееся в качестве побочного продукта в процессе превращения $(CH_3)_2C(NHOH)C(=NH)OC_2H_5 \cdot 2HCl$ (I) в $(CH_3)_2C(NHOH)C(=NH)NH_2 \cdot HCl$ (II) является свободным основанием амида к-ты. Установлено, что кол-во его увеличивается в присутствии воды и при повышении т-ры. Смесь 85 *г* $(CH_3)_2C=NOH$ и 85 *г* HCN выдерживают 8 дней при 0—5°, оставляют на 1 день при 20°, упаривают при 20°, остаток промывают эфиром и получают $(CH_3)_2C(NHOH)CN$ (III), выход 12 *г*, т. пл. 99°; 12 *г* **III** в 100 *мл* абс. спирта при 0° обрабатывают HCl (газом) и через 12 час. при 0—5° получают **I**, выход 23 *г*, т. пл. 200° (разл.). К 12 *г* **I** в 35 *мл* абс. спирта добавляют по каплям 29 *мл* абс. спирт. р-ра NH_3 (4,6 *г/мл*), размешивают 4 часа при 15—20°, отфильтровывают NH_4Cl, удаляют спирт и получают **II**, 6,5 *г*, т. пл. 154° (разл.). В 3,5 *г* **II** в 17 *мл* воды и 0,5 *мл* конц. HCl пропускают Cl_2; продукт р-ции промывают водой, получают 2,6 *г* $(CH_3)_2C(NO)C(=NH)NH_2 \cdot HCl \cdot 2H_2O$ (**IV**); 2,6 *г* **IV** и 4 *мл* 35,6%-ного р-ра KOH нагревают при 55—60°, охлаждают и отфильтровывают 2,3 *г* порфирексина (**V**), т. пл. 249—250° (разл.). 1,2 *г* **V** в 4 *мл* воды встряхивают 10 мин. с 0,16 *мл* $N_2H_5 \cdot H_2O$ кипятят 1 час, упаривают до сиропа; добавляют небольшое кол-во воды и получают 0,3 *г* лейкопорфириндина (**VI**), т. пл. 270—274° (разл.); 0,3 *г* **VI** в 1,9 *мл* 1 н. NaOH обрабатывают 0,6 *г* $K_3Fe(CN)_6$ в 24 *мл* воды, через 12 час. при 0—5° фильтруют, растворяют в C_5H_5N, упаривают и получают 0,15 *г* порфириндина, т. пл. 183° (разл.).

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 17, 11628. K. Kitsuta

51276. Изучение лекарственных веществ гетероциклического ряда. Сообщение 16. Пиридазины, сообщение IX. Реакции замещения 3,4,6-трихлорпиридазина. Эйхенбергер, Ромеч, Дрюэ (Heilmittelchemische Studien in der heterocyclischen Reihe. 16. Mitteilung. Pyridazine IX. Substitutionsreaktionen am 3,4,6-Trichlor-pyridazin. Eicchenberger K., Rometsch R., Druey J.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 6, 1755—1764 (нем.; рез. англ.)

Ввиду ценных фармакологич. и хемотерапевтич. свойств продуктов превращения 3,6-дихлорпиридазина (см. РЖХим, 1955, 7483) исследованы подобные р-ции 3,4,6-трихлорпиридазина (**I**). Строение 3,6-дихлор-4-метоксипиридазина (**II**), полученного обработкой **I** CH_3ONa, доказано дехлорированием его (с Pd/C) до 4-метоксипиридазина (**III**). Строение **III** вытекает из его неидентичности с известным 3-метоксипиридазином (**IV**). Щел. гидролиз **I** ведет к 3,6-дихлор-4-оксипиридазину (**V**) и 3,4- (или 3,5-)-дихлорпиридазону-6 (**VI**). Строение **V** определено дехлорированием его до 1,4-дигидро-4-кетопиридазина (**VII**), строение **VI** основано на сходстве его УФ-спектра со спектром пиридазона-6 (**VIII**), однако положение атомов Cl не установлено. При метилировании **V** $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии C_2H_5ONa образуется не **II**, а 1,4-дигидро-1-метил-3,6-дихлор-4-кетопиридазин (**IX**) (сходство УФ-спектров **IX** и **VII**). Дехлорированием **IX** с Pd/C получен 1,4-дигидро-1-метил-4-кетопиридазин (**X**), строение которого подтверждено сравнением pK_T **III** ($+3{,}7 \pm 0{,}02$), **VII** ($+1{,}07 \pm 0{,}03$) и **X** ($1{,}1 \pm 0{,}1$) и совпадением УФ-спектров **III**, **VII** и **X** в HCl (к-те). В нейтр. и щел. средах УФ-спектр **VII** весьма сходен со спектром γ-пиридона. При метилировании **VII** аналогично **V** образуется 1-метил-5-оксипиридазин в виде биполярного иона $^{-}O{-}C{=}CHCH{=}NN^{+}(CH_3){=}CH$ (**XI**) (кольцо замкнуто между C и CH) (низкая т-ра плавления, слабая растворимость в неполярных р-рителях, сильная гигроскопичность), сходный с β-пиридоном (**XII**). Для **XI** отмечен при ионизации OH-группы гипсохромный сдвиг $\lambda_{макс}$, аналогичный сдвигу для **XII**. (Синтез **I** см. РЖХим, 1955, 18766). Р-р 18,3 *г* **I** в 140 *мл* CH_3OH смешивают (т-ра < 20°) с р-ром CH_3ONa (из 2,3 *г* Na) в 100 *мл* CH_3OH и через 12 час. (20°) упаривают досуха в вакууме и остаток смешивают с водой, выход **II** 13 *г*, т. пл. 130—131° (из 50%-ного сп.). Гидрируют 12 *г* **II** в 500 *мл* абс. спирта с 3 *г* Pd/C (всюду 10%-ный), фильтрат упаривают в вакууме и остаток переосаждают из 140 *мл* горячего спирта 140 *мл* горячего этилацетата, выход хлоргидрата **III** (**XIII**) 7,8 *г*, т. пл. 147—148° (разл.; из сп.-этилацетата). Р-р 3,9 *г* неочищ. **XIII** в небольшом кол-ве воды, обработанной C, насыщают K_2CO_3 и экстрагируют эфиром, выход **III** 1,3 *г*, т. пл. 43—44° (из абс. эф.), чрезвычайно гигроскопичен. Гидрируют 57 *г* 3-метокси-6-хлорпиридазина в 300 *мл* CH_3OH с 2 *г* Pd/C, остаток после упаривания в вакууме обрабатывают конц. р-ром K_2CO_3 и экстрагируют CH_2Cl_2, выход **IV** 30,3 *г*, т. кип. 86—87°/13 *мм*. Кипятят 10 мин. 5,5 *г* **I** со 120 *мл* 2 н. NaOH и подкисляют HCl (1 : 1). При 0° выпадает 2,1 *г* **V**, т. пл. 199—200° (высушиванием в высоком вакууме при 100°). Из маточного р-ра от выделения **V** выкристаллизовывается **VI**, выход 0,23 *г*, т. пл. 170—172° (из сп.). Гидрируют 10,7 *г* **V** в 400 *мл* абс. спирта с 2 *г* Pd/C аналогично **II**, упаренный остаток переосаждают из 50 *мл* горячего спирта 150 *мл* этилацетата и охлаждают до 0°, выход хлоргидрата **VII** 6,15 *г*, обработкой K_2CO_3 его (0,5 *г*) переводят в **VII**, выход 0,27 *г*, т. пл. 250—251° (из сп. и CH_3OH). Гидрируют 75 *г* 4,5-дихлорпиридазона-6 в 1,38 *л* воды и 0,92 *л* 1 н. NaOH с 10 *г* Pd/C, фильтрат нейтрализуют 2 н. HCl, упаривают досуха, остаток кипятят с этилацетатом и экстракт упаривают досуха, выход **VIII** (сушка в вакууме) 42 *г*, т. пл. 100—102° (из ацетона-петр. эф.). Кипятят 30 мин. 19,8 *г* **V** с 12,6 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и C_2H_5ONa (2,76 *г* Na) в 160 *мл* абс. спирта и охлаждают до 0°, выход **IX** 3,1 *г*, т. пл. 153—155° (из воды). Гидрируют 1,79 *г* **IX** в 180 *мл* абс. спирта с 0,8 *г* Pd/C и фильтрат упаривают в вакууме при 50°. 200 *мг* остатка всего 1,4 *г*) растворяют в 4 *мл* абс. спирта, прибавляют 0,5 *мл* 5 н. спирт. HCl (к-ты) и немного этилацетата, выход хлоргидрата **X** 130 *мг*, т. пл. 173—176° (из сп.-эф.). Из 400 *мг* неочищ. хлоргидрата действием K_2CO_3 и экстракцией $CHCl_3$ выделяют 268 *мг* **X**, т. пл. 98—99° (из ацетона-петр. эф.). Кипятят 30 мин. 1,92 *г* **VII** с 2,1 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и C_2H_5ONa (0,46 *г* Na) в 30 *мл* абс.

спирта и выделяют в виде хлоргидрата **XI** (**XIV**), выход 0,7 *г*, т. пл. 234° (разл.; из сп.). Из 0,2 *г* **XIV** (K_2CO_3 в воде и экстракция $CHCl_3$) выделяют 0,1 *г* **XI**, т. пл. 115—117°, р$K_в$ 1,74±0,05. Приведены данные УФ-спектров **II**—**XI** в различных р-рителях. Сообщение 15 см. РЖХим, 1957, 44582. А. Точилкин

51277. Реакции 2,4,6-триметилпиримидина, подобные конденсации Кляйзена. Салливан, Колдуэл (Claisen-like condensation reactions with 2,4,6-trimethyl-pyrimidine. Sullivan Hugh R., Caldwell William T.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 6, 1559—1562 (англ.)

Показано, что при конденсации 2,4,6-триметилпиримидина (**I**) с эфирами к-т в р-цию вступает CH_3-группа в положении 4. Вопреки литературным данным (см. Ochiai, Janai, J. Pharmac. Soc. Japan, 1938, **58**, 76), эта же группа является наиболее реакционноспособной и при альдольной конденсации. Р-р 1,85 моля $CH_3C(=NH)NH_2 \cdot HCl$, 2,28 моля $CH_3COCH_2COCH_3$ и 490 *г* K_2CO_3 в 1,2 *л* воды выдерживают 2 недели при ~20°, прибавляют 510 *г* K_2CO_3 и извлекают эфиром (300 *мл* × 2); получают **I**, выход 32,4%, т. кип. 58—60°/11 *мм*. К 100 *мл* жидкого NH_3 + 1 кристаллик $Fe(NO_3)_3$ прибавляют 0,1 *г-атома* Na, по окончании р-ции (исчезновение синей окраски) прибавляют по каплям за 30 мин. р-р 0,05 моля **I** в 50 *мл* C_6H_6, затем 100 *мл* C_6H_6, выдерживают ~12 час. при ~20° и 3 часа при 50° (для удаления NH_3), прибавляют по каплям 0,08 моля $C_6H_5COOC_2H_5$, кипятят 18 час. и обрабатывают 50 *мл* воды; после обычной обработки получают 2,6-диметил-4-фенацилпиримидин (**II**), выход 22%, т. кип. 146—150°/0,7 *мм*, $n^{25}D$ 1,6512; хлоргидрат, т. пл. 223—224° (разл., из CH_3OH-этилацетата). Строение **II** доказано его синтезом из 2,6-диметил-4-литийметилпиримидина (**III**) и C_6H_5CN. Аналогично из 0,8 моля **I**, 0,8 моля Na в эфире и C_6H_6 и 0,4 моля $CH_3COOC_6H_5$ получают 2,6-диметил-4-ацетонилпиримидин (**IV**), выход 31%, т. кип. 75—76°/0,5 *мм*, и из 0,2 моля **I** и 0,3 моля $(COOC_2H_5)_2$ — смесь этилового эфира (2,6-диметилпиримидил-4)-пировиноградной к-ты, выход 12%, т. пл. 108—109° (из этилацетата-скеллисольва А), и 1,4-*бис*-(2,6-диметилпиримидил-4)-бутандиона-2,3, выход 3%, т. пл. 231—232° (разл., из эфира-скеллисольва А). 0,15 моля $C_6H_5CH_2Br$ прибавляют к р-ру **III** (из 0,15 моля **I**) в эфире; получают 2,6-диметил-4-(β-фенилэтил)-пиримидин (**V**), выход 37,4%, т. кип. 120°/0,5 *мм*, $n^{25}D$ 1,5500; хлоргидрат, т. пл. 185—186° (из CH_3OH-этилацетата). Конденсацией 0,1 моля **I** с 0,093 моля C_6H_5CHO в присутствии 2 *г* $ZnCl_2$ (запаянная трубка, 4 часа, 100°) получают дистирилметилпиримидин, выход 14,5%, т. пл. 177—178° (из бзл.-эф.), и 2,6-диметил-4-стирилпиримидин (**VI**), которому ранее (см. ссылку выше) было ошибочно приписано строение 4,6-диметил-2-стирилпиримидина, выход 30%, т. пл. 57—58° (из скеллисольва А); хлоргидрат, т. пл. 194—195°. Строение **VI** доказано его превращением в **V** при гидрировании над 5%-ным Pd/C. Смесь 0,074 моля **IV**, 0,074 моля $NH_2OH \cdot HCl$, 50 *мл* сухого пиридина и 50 *мл* абс. спирта кипятят 3 часа; получают дихлоргидрат оксима **IV** (**VII**), выход 47%, т. пл. 172—173° (из CH_3OH-этилацетата). Аналогично получают хлоргидрат оксима **II** (**VIII**), выход 54%, т. пл. 222—223° (из CH_3OH—этилацетата). **VII** и **VIII** в абс. спирте гидрируют над скелетным Ni, после обычной обработки выделяют малеаты соответственно 4-(β-аминопропил)-2,6-диметилпиримидина, выход 18%, т. пл. 130—131° (из CH_3OH-этилацетата), и 4-(β-аминофенилэтил)-2,6-диметилпиримидина, выход 25%, т. пл. 170—171° (разл., из CH_3OH-этилацетата). А. Гуревич

51278. Синтез соединений, родственных тимину. III. Хлорсульфирование урацила. Герр, Энкодзи, Бардос (Synthesis of compounds related to thymine III. Chlorosulfonation of uracil. Herr Ross R., Enkoji Takashi, Bardos Thomas J.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 2, 401—403 (англ.)

В поисках путей получения антагонистов тимина детально разработаны синтезы 5-меркаптоурацила (**I**) и 5-урацилдисульфида (**II**), получены также 5-урацилсульфонанилид (**III**), 5-(N,N-диметилсульфанилил)-урацил (**IV**) и фениловый эфир урацилсульфо-5 к-ты (**V**). Смесь 11,2 *г* урацила (**VI**) и 105 *г* $ClSO_3H$ (**VII**) кипятят 8 час. и выливают на 500 *г* льда; получают 10,4 *г* 5-хлорсульфонурацила (**VIII**), т. пл. > 300° (из лед. CH_3COOH). К 0,3 *мл* анилина в 5 *мл* 10%-ного NaOH прибавляют 0,4 *г* **VIII**, встряхивают 15 мин., охлаждают, фильтруют, подкисляют конц. HCl; получают **III**, т. пл. 267—268° (из воды), выход неочищ. 0,14 *г*. Аналогично получают: **IV** (5 *мл* 40%-ного водн. р-ра диметиланилина, 1 *г* **VIII**), т. пл. 340—342° (разл., из воды), выход неочищ. 0,25 *г*; **V** (0,45 *г* фенола в 10 *мл* 5%-ного NaOH, 1,1 *г* **VIII**), т. пл. 250—253° (разл., из воды), выход неочищ. 0,3 *г*. К суспензии 10,5 *г* **VIII** в 100 *мл* 20%-ной H_2SO_4 при 0° прибавляют по частям 20 *г* Zn-пыли, перемешивают 1 час. при ~0 и 1 час при ~100°, охлаждают, фильтруют, осадок растворяют в 5%-ном р-ре NaOH, фильтруют, лед. CH_3COOH осаждают Zn-соль **I** (**IX**), выход 5,1 *г*, очищают переосаждением. 2 *г* **IX** в 30 *мл* 5%-ного NaOH обрабатывают (0°, N_2), 20 *мл* 20%-ного р-ра $Na_2S \cdot 9H_2O$ отделяют центрифугированием ZnS и высаживают **I** конц. HCl, выход 0,8 *г* (из воды). 2 *г* **IX** нагревают до кипения с 30 *мл* 6 н. HCl, выход **I** 1,2 *г*. Суспензию 38 *г* **VIII** в 400 *мл* 20%-ной H_2SO_4 восстанавливают 60 *г* Zn, как указано выше (кипячение 4 часа, осадок растворяют в 5%-ном Na_2CO_3), выход **II** 82% (перекристаллизация из воды). К 4,5 моля **VII** прибавляют 0,5 моля **VI** и кипятят 4 часа, смесь частями при ~ 20° вливают в суспензию 125 *г* Zn-пыли в 1,8 *л* воды и 15 *мл* конц. H_2SO_4, добавляют осторожно 75 *г* Zn, перемешивают 4 часа и оставляют на 12 час; прибавляют 50 *г* Zn, перемешивают 3 часа, в атмосфере N_2 осадок растворяют в 400 *мл* 5%-ного NaOH, медленно добавляют 300 *мл* 40%-ного р-ра $Na_2S \cdot 9H_2O$, отделяют ZnS и подкисляют р-р 12 н. H_2SO_4; выпавший **I** растворяют в 400 мл кипящей воды, фильтруют, при охлаждении получают **I**, выход 25%. 0,5 моля **VI** хлорсульфонируют, как указано (125 *г* Zn, кипячение 5 час.), **II** осаждают CH_3COOH из 5%-ного р-ра Na_2CO_3 и экстрагируют в аппарате Сокслета водой, выход 41%. Сообщение 2 см. РЖХимБх, 1957, 4896. П. Соков

51279. Изучение синтезов пиперазинов. III. Синтез некоторых производных пиперазина и триметилэтилендиамина. Фудзии, Сигэмацу. IV. Формилпиперазины как формилирующие агенты. Фудзии, Юкава (ピペラジン類の合成研究. 第3報. Piperazine 及びTrimethylethylenediamine誘導體の合成. 藤井輝一, 重松暹. 第 4 報. Formylpiperazine によるホルミル化 藤井輝一, 湯川敦彦) 薬學雜誌, Якугаку дзасси. J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 5, 605—607; 607—608 (японск. рез. англ.)

III. Синтезированы некоторые 1-производные 4-метилпиперазина (**I**). Р-цией **I** с $COCl_2$ при 0—5° был получен хлоргидрат хлорангидрида 1-метил-4-пиперазинкарбоновой к-ты (**II**), т. кип. 93°/7 *мм*, т. пл. 229—230° (разл.). При обработке 20 *г* **II** 14,6 *г* $(C_2H_5)_2NH_2$ непосредственно, а также в присутствии NaOH были синтезированы 1-диэтилкарбамоил- **I** (**IIIa** $R = CON(C_2H_5)_2$), выход 62,5—65%, т. кип. 108—111°/3 *мм*; дигидроцитрат (ДГЦ), т. пл. 137—138,5° (разл.). Получены также следующие **III** (здесь и далее **б** $R = COOC_2H_5$, **в** $R = CSN(C_2H_5)_2$, **г** $R = CSOC_2H_5$, **д** $R = CSSC_2H_5$) (указано в-во, выход в %, т. кип.

в °С/*мм*, т. пл. в °С ДГЦ): **IIIб**, 85, 96—97,7, 123—130; **IIIв**, 54,5 *г* из 35 *г* I. 151—153/4, 121—122 (разл.); **IIIг**, 90, 117—118/3, 156—157; **IIIд**, 61, 155—156/4, 130—131 (разл.). Из **III** получен N,N′,N′-триметилэтилендиамин (**IV**) и его N-производные: **IV**, т. кип. 135—140°; пикрат, т. пл. 209—210°; N-фенил-**IV**, т. кип. 135—140°/20 *мм*; **IVа**, т. кип. 125—128°/12 *мм*; ДГЦ, т. пл. 125—126° (разл.); **IVб**, т. кип. 101—104°/7 *мм*; пикролонат (ПК), т. пл. 154—155°; **IVв**, т. кип. 110°/2 *мм*; ПК, т. пл. 136—137°; **IVг**, т. кип. 123—128°/14 *мм*; ПК, т. пл. 153—154°.

IV. Изучалось формирование при помощи 1-формил- (**V**) и 1,4-диформилпиперазина (**VI**). 1 моль диалкиланилина ($R = CH_3$, C_2H_5) обрабатывают 0,6—0,7 моля **VI** (или 1,2—1,4 моля **V**) в присутствии 1,2—1,3 моля $POCl_3$, выход 4-диалкиламинобензальдегида (**VII**) соответственно 59 и 62% (48 и 52% в случае применения **V**); **VII**, т. кип. 156—158°/13 *мм*, т. пл. 74°; 2-тиофенальдегид получен с выходом 77% из 34 *г* тиофена и 40 *г* **VI** (55% при замене **VI** на **V**), т. кип. 99—102°/36 *мм*. Сообщ. II см. РЖХим, 1956, 46994. И. Леви

51280. **S-бензилтиурониевые соли некоторых производных барбитуровой кислоты. Хан, Коханский, Гуштак-Машек, Емрич** (S-benzylthiuronium salts of some barbituric acid derivatives. Hahn V., Kochansky Z., Guštak-Mašek I., Jemrić K.), Croat. chem. acta, 1956, **28**, № 2, 119—124 (англ.; рез. сербо-хорв.)

К р-ру 0,002—0,03 моля $RR'CCON(R'')C(=R''')NHCO$ (I) в 4—5 *мл* теплой воды прибавляют эквивалентное кол-во 15%-ного р-ра NaOH, 1—2 капли 1 н. HCl и р-р рассчитанного кол-ва $C_6H_5CH_2SC(=NH)NH_2 \cdot HCl$ (**II**) в 3—5 *мл* воды; при охлаждении выделяются соли, содержащие 1 моль **I** на 1 моль **II**, которые очищают кристаллизацией из водн. спирта (1 : 1). Описаны S-бензилтиурониевые соли следующих **I** (указаны R, R′, R″, **R‴, выход в %, т. пл. в °С**): CH_3, H, H, O, ~100, 168—**169 (моногидрат; безводн. соль имеет т. пл. 173—174°)**; C_2H_5, **H, H, O, 75, 178—179**; *н*-C_3H_7, **H, H, O, 88, 182—183**; C_6H_5, H, H, O, 70, 240—241 (из воды); $C_6H_5CH_2$, H, H, O, 91, > 320 (разл.); фурфурил-2, H, H, O, ~100, > 320 (разл.); C_2H_5, H, CH_3, O, 91, 159—160 (из смеси сп.-эф.); C_2H_5, C_2H_5, **H, O, ~100, 82—83 (моногидрат)**; $CH_2=CHCH_2$, $CH_2=CHCH_2$, H, O, ~100, 89—90 (полугидрат); C_2H_5, C_6H_5, H, O, ~100, 134—135; $CH_3CH_2CHCH_3$, $CH_2=CBrCH_2$, H, O, ~100, 100—101; H, H, H, S, 80—90, > 320 (разл.); C_2H_5, H, H, S, ~100, 156—157 (моногидрат; безводн. соль имеет т. пл. 180—181°); C_2H_5, $CH_3CH_2CH_2CHCH_3$, H, S, 60, 111—112. Г. Крюкова

51281. **Дальнейшие синтезы и превращения 2,4-диариламинохиназолинов. III. Дымек** (Dalsze syntezy i przemiany połączeń typu 2,4-dwuaryloaminochinazolin (III). Dymek Wojciech), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1954 (1956), **AA9**, № 1—9, 45—52 (польск.; рез. русск., нем.)

Конденсация N,N′-ди-*м*-толилгуанидина (**I**) с *м*-толилизоцианатом (**II**) приводит к 2,4-ди-*м*-толуидино-7-метилхиназолину (**III**). Аналогично из N,N′ди-*n*-толилгуанидина и *n*-толилизоцианата (**IV**) получен 2,4-ди-*n*-толуидино-6-метилхиназолин (**V**); последний образуется также из ацетамида и **IV**. При нагревании **III** и **V** с KOH получены соответственно 2,4-диокси-7-метилхиназолин (**VI**) и 2-окси-4-*n*-толуидино-6-метилхиназолин (**VII**). 5 *г* **I** и 3,6 *г* **II** нагревают 3 час. при 180—200°, обрабатывают спиртом и HCl (к-той), из образующегося хлоргидрата выделяют **III** р-ром соды, получают гидрат **III**, т. пл. 116—122° (из разб. сп.); хлоргидрат, т. пл. 256—257° (из сп.), пикрат, т. пл. 290—291° (из сп.), ортофосфат, т. пл. 252—254° (из разб. сп.). Аналогично получен **IV**, т. пл. 80—90°, диацетильное производное, т. пл. 213—216° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 320—321° (из CH_3COOH), пикрат, т. пл. 289° (из сп.), моноацетильное производное **IV** (из хлоргидрата **IV**, CH_3COOH и $(CH_3CO)_2O$, нагревание 20 мин.), т. пл. 262° (разл., из сп.). 3 *г* **III** и 30 *мл* 35%-ного спирт. KOH нагревают 3 час. при 180°, получают **VI**, т. пл. 315—317° (из воды); аналогично получен **VII**, т. пл. 302° (из сп.). Сообщение II см. РЖХим, 1956, 16104. Л. Яновская

51282. **Исследование конденсированных пиримидиновых систем. XII. Синтез некоторых 4- и 2,4-замещенных пиридо-[2,3-d] пиримидинов. Робинс, Хитчингс** (Studies on condensed pyrimidine systems. XII. Synthesis of some 4- and 2,4-substituted pyrido [2,3-d] pyrimidines. Robins Roland K., Hitchings George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 8, 2256—2260 (англ.)

Взаимодействием 2-аминоникотиновой к-ты (**I**) с $HCONH_2$, $(H_2N)_2CO$ и $(H_2N)_2CS$ получены соответственно 4-окси-(**II**), 2,4-диокси-(**III**) и 2-меркапто-4-оксипиридо-[2,3-d]-пиримидин (**IV**). Изучены превращения **II**, **III** и **IV** в другие производные пиридино-[2,3-d]-пиримидина (**V**) с одним или двумя заместителями в пиримидиновом ядре. К р-ру 100 *г* 2-CH_3CONH-3-$CH_3C_5H_3N$ (см. Seide, Ber., 1924, **57**, 1804) в 13 *л* воды при 70° прибавляют 250 *г* $KMnO_4$, выдерживают 6 час. при 70—75°, фильтруют, упаривают досуха, остаток растворяют в 500 *мл* воды, нейтрализуют конц. HCl, прибавляют 100 *мл* конц. HCl, кипятят 15 мин., охлаждают и нейтрализуют конц. NH_3 до pH 5; через ~12 час. получают **I**, выход 54—59 *г*, т. пл. 301—308°. 50 *г* **I** и 100 *г* $HCONH_2$ нагревают 2,5 часа при 165—170°; получают 37,5 *г* **II**, т. пл. 258° (из воды). 50 *г* **I** и 90 *г* $(H_2N)_2CO$ постепенно нагревают до 210°, охлаждают, растворяют в 500 *мл* 2 н. NaOH при нагревании и насыщают CO_2; получают **III**, выход 35,2 *г*, т. пл. 365° (из лед. CH_3COOH). Аналогично из 20 *г* **I** и 30 *г* $(H_2N)_2CS$ получают **IV**, выход 5 *г*, т. пл. 355—356°. Смесь 20 *г* **III** и 400 *мл* $POCl_3$ кипятят до полного растворения (15—20 час.), отгоняют $POCl_3$ в вакууме, остаток обрабатывают 400 *г* льда и извлекают $CHCl_3$; получают 2,4-дихлор-**V** (**VI**), выход 21 *г*, т. пл. 158—158,5° (из скеллисольва С). Аналогично из 20 *г* **II** и 300 *мл* $POCl_3$ (кипячение 1 час) получают 4-хлор-**V** (**VII**), выход 43,7%, т. пл. 137° (разл., из скеллисольва С). 5 *г* **VII** обрабатывают 50 *мл* конц. NH_4OH 45 мин. при ~100°, р-р очищают углем, фильтруют, охлаждают и насыщают NH_3; получают 4-амино-**V** (**VIII**), выход 3,1 *г*, т. пл. 229—301° (разл.; из 95-ного *изо*-C_3H_7OH). 6,5 *г* **VI** и 20 *мл* абс. спирта, насыщ. NH_3 при 0°, нагревают 12 час. при 150° в автоклаве, охлаждают, прибавляют 30 *мл* воды и 10 *мл* 2 н. NaOH, нагревают и выдерживают 5 час. при 5°; получают 3,9 *г* 2,4-диамино-**V** (**IX**), т. пл. 356° (разл., из подщелоченного 50%-ного сп.). 3 *г* **VI** растворяют в 75 *мл* 1 н. NaOH при 20°, р-р обрабатывают активированным углем при ~20°, фильтруют, подкисляют лед. CH_3COOH и выдерживают ~12 час. при 5°; получают 2,4 *г* 2-хлор-4-окси-**V** (**X**), т. пл. > 360°. 3,1 *г* **X** и 20 *мл* спирт. р-ра NH_3 выдерживают 15 час. при 150° и разбавляют 80 *мл* воды; получают 2-амино-4-окси-**V** (**XI**), выход 2,4 *г*, т. пл. > 360°. 70 *г* **VI** и 300 *мл* конц. NH_4OH нагревают 2 часа при ~100°, охлаждают, фильтруют, осадок обрабатывают 30 мин. 200 *мл* 1 н. NaOH и промывают водой; получают 8,1 *г* 2-хлор-4-амино-**V** (**XII**), т. разл. ~310°. 3 *г* **VII**, 150 *мл* диоксана и 30 *мл* $(C_2H_5)_2NH$ выдерживают ~12 час. при 0°, фильтруют, упаривают досуха, остаток извлекают скеллисольвом B и концентрируют; получают 0,7 *г* 4-диэтиламино-**V**, т. пл. 72—73° (из скеллисольва B). 1 *г* **VII**, 1 *г* $C_6H_5NH_2$ и 10 *мл* воды нагревают 30 мин. при ~100° и подщелачивают конц. NH_4OH; получают 0,51 *г* 4-анилино-**V**, т. пл. 256—257° (из сп.). 4 *г* **VI** и 150 *мл* 4 н. р-ра NaSH нагревают 15 мин. при ~100°, разбавляют 100 *мл* воды и подкисляют CH_3COOH; получают 3,5 *г*

2,4-димеркапто-**V** (**XIII**), т. пл. > 360°. **XIII** получают также нагреванием (2 часа, 200—205°) смеси 20 *г* **III**, 100 *мл* P_2S_5 и 500 *мл* тетралина, выход 23 *г*. Аналогично из 23 *г* **II** получают 11,2 *г* 4-меркапто-**V** (**XIV**), т. пл. > 360°. 5 *г* **XIII** и 150 *мл* конц. NH_4OH нагревают 2 часа при ~ 100°, горячий р-р фильтруют, осадок обрабатывают 1 час при ~ 100° конц. NH_3, горячий р-р фильтруют и осадок промывают р-ром NH_4OH; получают 3,5 *г* 2-меркапто-4-амино-**V** (**XV**), т. разл. > 360°. 2,3 *г* **XII** обрабатывают 4 н. р-ром NaSH 2 часа при ~ 100° в токе H_2S, горячий р-р фультруют и подкисляют CH_3COOH; получают 1,5 *г* **XV**. Смесь 0,3 *г* **XV**, 1 *л* спирта, 50 *мл* конц. NH_4OH и 1 *г* скелетного Ni кипятят 3 часа, р-р фильтруют, упаривают досуха, извлекают 50 *мл* воды и упаривают, получают, 0,11 *г* **VIII**. 2 *г* **VII** прибавляют к 30 *мл* водн. р-ра H_2NNH_2 и нагревают 30 мин, при ~ 100°; через ~12 час. получают 1 *г* 4-гидразино-**V**, т. пл. 164—166° (из абс. сп.). 0,3 *г* **X** и 5 *мл* 2 н. NaSH нагревают при ~ 100°, фильтруют и подкисляют CH_3COOH; получают 0,23 *г* **IV**. 0,5 *г* **XV** и 25 *мл* 2 н. NaOH кипятят 2,5 часа и подкисляют CH_3COOH; получают 0,42 *г* **IV**. К 3 *г* KOH в 30 *мл* 95%-ного C_6H_5OH за 10 мин. при 40—50° прибавляют 4 *г* **VI**, нагревают до 80°, охлаждают, обрабатывают 200 *мл* 2 н. NaOH; получают 2,4-дифенокси-**V**, выход 2,6 *г*, т. пл. 203—205° (из сп.). 2 *г* **VI**, 5 *г* $C_6H_5NH_2$ и 25 *мл* воды нагревают 3 часа при ~ 100°, подщелачивают конц. NH_4OH, осадок промывают спиртом, растворяют в горячей смеси 100 *мл* 1 н. NaOH и спирта и охлаждают; получают 2,1 *г* 2,4-дианилино-**V** (**XVI**), т. пл. 235—237°. 5 *г* **VI** и 30 *мл* 25-ного водн. р-ра $(CH_3)_2NH$ нагревают 2 часа при ~ 100°, упаривают досуха, остаток растворяют в 200 *мл* воды, подщелачивают NaOH и извлекают $CHCl_3$; получают 2,9 *г* 2,4-*бис*-диметиламино-**V**, т. пл. 97—99° (из гептана). Смесь 20 *мл* 85%-ного H_2NNH_2 и 5 *г* **VI** нагревают 2 часа при ~ 100°; получают 2,4-дигидразино-**V**, выход 1,6 *г*, т. пл. 348—350° (разл., из абс. сп.). Аналогично **XVI** из 0,5 *г* **X** синтезирован 2-анилино-4-окси-**V**, выход 0,4 *г*, т. пл. 350—352° (из лед. CH_3COOH). К 100 *мл* 4 н. NaSH при 0° прибавляют 2 *г* **VI**, выдерживают 30 мин. при 0° и подкисляют CH_3COOH; получают 1,6 *г* 2-хлор-4-меркапто-**V** (**XVII**), т. пл. 327—330°. Смесь 4 *г* **XVII**, 10 *мл* лед. CH_3COOH, 5 *г* CH_3COONa и 100 *мл* воды нагревают 15—20 мин. при 100°; получают 3,5 *г* 2-окси-4-меркапто-**V** (**XVIII**), т. пл. 294—296°, приведены $\lambda_{макс}$ и $\lambda_{мин}$ УФ-спектров **I, II, III, IV, VIII, IX, XI, XII, XIII, XIV, XVII** и **XVIII** при pH 1,0 и 11,0. Сообщение XI см. РЖХим, 1955, 40171. А. Гуревич

51283. Исследование конденсированных пиримидиновых систем. XIII. Некоторые аминозамещенные производные гуанина и 6-тиогуанина. Элион, Ланг, Хитчингс (Studies on condensed pyrimidine systems. XIII. Some amino-substituted derivatives of guanine and 6-thioguanine. Elion Gertrude B., Lange William H., Hitchings George H.), J. Amer Chem. Soc., 1956, **78**, № 1, 217—220 (англ.)

В связи с синтезом 6-тиогуанина (см. РЖХим, 1955, 51958), как ингибитора роста *Lactobacillus casei*, эмбриональной опухоли, а также саркомы 180 и лейкемии L 1210, при взаимодействии 6-окси-2-метилмеркаптопурина (**I**) с CH_3NH_2, $C_2H_5NH_2$, $NH(CH_3)_2$, $C_6H_5NH_2$, *n*-$ClC_6H_4NH_2$ и пиперидина соответственно синтезированы следующие 2-замещ. 6-оксипурины (**II**) (приведены заместитель, выход в % и $\lambda_{макс}$ в *мμ* при pH 1): CH_3NH (**IIa**), 65, 250, 280 (ε 12 300, 6900); C_2H_5NH (**IIб**), 30, 253, 280 (ε 14 800, 8100); $N(CH_3)_2$ (**IIв**), 61, 258, 290 (ε 14 500, 6300); C_6H_5NH (**IIг**), 56, 270 (ε 20 400); *n*-ClC_6H_4NH (**IIд**), 35, 274 (ε 20 200); пиперидил (**IIe**), 33, 260, 290 (ε 19 800, 6150). При обработке **II** P_2S_5 синтезированы соответствующие 2-замещ. 6-меркаптопурины (**III**) (приведены выход в % и $\lambda_{макс}$ в *мμ* при pH 1): (**IIIa**), 64, 261, 350 (ε 11 500, 18 900); (**IIIб**), 45, 263, 350) (ε 11 500, 17 100); (**IIIв**), 52, 268, 368 (ε 12 700, 17 200); (**IIIг**), 34, 278, 352 (ε 17 600, 17 900); (**IIIe**), 51, 272, 359 (ε 14 500, 14 400). 100 *г* 4,5-диамино-6-окси-2-меркаптопурина кипятят 2 часа с 500 *мл* 90%-ной HCOOH, получают 4-амино-5-формамидо-6-окси-2-меркаптопиримидин, который суспендируют в 200 *мл* $HCONH_2$ и после нагревания (175—185°, 2 часа) получают 6-окси-2-меркаптопурин (**IV**), который очищают растворением в 2 *л* 1 н. NaOH, фильтрацией и подкислением до pH 5 лед. CH_3COOH, выход 90 *г*. К р-ру 42 *г* **IV** в 250 *мл* 2 н. NaOH и 100 *мл* воды при 25—40° прибавляют 28,3 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, перемешивают 1 час. после выдержки (~20°, ~ 12 час.) подкисляют лед. CH_3COOH до pH 5, получают **I**, выход 95,5%, Превращение **I** в **II** осуществляют по общей прописи: 1 моль **I** нагревают (трубка, 140°, 24 часа) с 3—4 молями соответствующего амина. При получении **IIг** и **IIд** смесь нагревают при 160° 48 час. Р-цию проводят как без р-рителя, так и в воде, CH_3OH, C_2H_5OH. Лучшие выходы **IIa—IIв** получают при проведении р-ции в CH_3OH. **IIa**, **IIб** очищают растворением в 40 объемах горячей 0,3 н. HCl и нейтр.-цией до pH 6 NH_4OH, а **IIв** кристаллизацией из воды (1 : 100). Для получения **IIe** реакционную массу разбавляют 4 ч. воды, фильтруют и осаждают (pH 5) HCl (к-та) смесь **I** и **IIe**, из фильтрата после упаривания и обработки остатка 50 ч. смеси (1 : 1) 6 н. HCl и ацетона получают хлоргидрат **IIe**, который также извлекают из фильтратов, полученных при кипячении смеси **I** и **IIe** с 10 ч. воды. **III** получают по общей прописи: смесь 1 ч. **II**, 5 ч. P_2S_5 и 50 ч. сухого пиридина кипятят 3 часа, упаривают, остаток кипятят 15—20 мин. с 40 объемами воды в случае **IIв**, по охлаждении получают **IIIв**, в случае остальных **II** прибавляют равный объем конц. NH_4OH, охлаждают, фильтруют, упаривают до небольшого объема и при pH 5 получают **III**, **IIIa**, **IIIб** и **IIIe** очищают переосаждением из NH_4OH прибавлением CH_3COOH до pH 5, **IIIв** переосаждают из 60 ч. горячей 2 н. HCl прибавлением NH_4OH до pH 5, **IIIг** растворяют в 12 ч. $HCON(CH_3)_2$ и осаждают прибавлением 8 объемов воды. Р. Глушков

51284. Исследование конденсированных пиримидиновых систем. XIV. Некоторые пиридо-[3,2-d]-пиримидины. Робинс, Хитчингс (Studies on condensed purimidine systems. XIV. Some. pyrido[-3,2-d]-pyrimidines. Robins Roland K., Hitchings George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 5, 973-976 (англ.)

В связи с изучением конденсированных пиримидиновых систем, как возможных антагонистов некоторых пуринов, пиримидинов и птеридинов, исходя из 2,4-диоксипиридо-[3,2-d]-пиримидина (**I**), синтезированы изомерные ранее полученным (см. РЖХим, 1957, 51282) пиридо-[2,3-d]-новые пиридо-[3,2-d]-пиримидины и изучены их УФ-спектры. **I** получают сплавлением 3-аминопиколиновой к-ты (**II**) или ее амида (**III**) с мочевиной (**IV**). Из **I** получают 2,4-дихлорпиридо-[3,2-d]-пиримидин (**V**), превращенный действием NH_3, тиомочевины (**VI**), NH_4OH и $(CH_3)_2NH$ (**VII**) в соответствующие 2,4-диамино- (**VIII**), 2,4-димеркапто- (**IX**), 4-амино-2-хлор- (**X**) и 2,4-*бис*-(диметиламино)- (**XI**) пиридо-[3,2-d]-пиримидины. **IX** при обработке NH_4OH, а также **X** с **VI** дают 4-амино-2-меркаптопиридо-[3,2-d]-пиримидин (**XII**), строение которого доказано двумя путями: а) обессериванием скелетным Ni в 4-аминопиридо-[3,2-d]-пиримидин (**XIII**) и гидролизом **XIII** в присутствии NaOH в известный 4-оксипиридо-[3,2-d]-пиримидин (**XIV**); б) аналогичным гидролизом **XII** в известный 4-окси-2-меркаптопиридо-[3,2-d]-пиримидин (**XV**). Из **V** при действии анилина (**XVI**), 4-хлор-, 2-хлор- и 2,5-диметиланилинов соответственно получают 2,4-дианилино- (**XVII**), 2,4-ди-(4'-хлоранилино)- (**XVIII**),

2,4-ди-(2'-хлоранилино)- (**XIX**) и 2,4-ди-(2',5'-диметиланилино)- (**XX**) пиридо-[3,2-d]-пиримидины. Ниже приведены (выход в %, т. пл. в °С полученных соединений): **XVII**, 83,2, 168—170; **XVIII**, 51,6, 215—217; **XIX**, 63, 143—145; **XX**, 36, 176—178. **X** при обработке **XVI** также дает **XVII**. В кипящий р-р 5 *г* **II** в 75 *мл* абс. CH_3OH в течение 4 час. пропускают HCl (газ), упаривают до 15 *мл*, выливают в 150 *мл* конц. NH_4OH, нагревают до 50° и после вымораживания (4 дня) получают **III**, т. пл. 181—182° (из воды). Смесь 33 *г* **II** и 70 *г* **IV** нагревают при 160° 20 мин., т-ру повышают до 180°, охлаждают, осадок растворяют в 400 *мл* 2 н. NaOH с нагреванием до 70°, охлаждают до 25°, выдерживают 1 час, отфильтровывают **III**, фильтрат нагревают (~100°) и осаждают струей CO_2 **I**, т. пл. 360° (из лед. CH_3COOH). 10 *г* **III** сплавляют (190°, 30 мин.) с 30 *г* **IV**, осадок растворяют в 300 *мл* 2 н. NaOH (при 70°), после охлаждения до 25° и выдержки (1 час) р-р нагревают до кипения и осаждают CH_3COOH 6,3 *г* **I**. 10 *г* **I**, 50 *г* PCl_5 и 150 *мл* $POCl_3$ кипятят 2 часа и выделяют **V**, т. пл. 177° (из гептана). К 20 *мл* спирта, насыщ. NH_3, прибавляют 2,5 *г* **V**, нагревают (трубка, 155—160°, 18 час.), выливают в равное кол-во воды, подщелачивают NaOH, получают **VIII**, т. пл. 317—319° (из 50%-ного сп.) (здесь и далее при pH 1). Р-р 6 *г* **VI** в 200 *мл* абс. спирта и 6 *г* **V** кипятят 5 час., фильтруют, остаток растворяют в 2 н. NaOH и осаждают CH_3COOH **IV**, т. пл. 335—340°. При нагревании (~100°, 1,5 часа) 2 *г* **V** со 100 *мл* конц. NH_4OH получают 1,3 *г* **X**, т. пл. 264—265°. Аналогично 2,3 *г* **IX** нагревают 1 час со 100 *мл* NH_4OH, вновь прибавляют 100 *мл* NH_4OH, нагревают еще 2 часа, получают 1,8 *г* **XII**, т. пл. 340—345° (разл.). При кипячении 4 часа р-ра **VI** в абс. спирте с **X** также получают **XII**. К 25 *мл* 10 н. NaOH прибавляют 0,5 *г* **XII**, нагревают (~100°, 3 часа), разбавляют до 50 *мл* и после подкисления CH_3COOH получают **XV**, т. разл. > 300°. 5 *г* **XII** суспендируют в 1,8 *л* абс. спирта и 200 *мл* конц. NH_4OH, прибавляют ~15 *г* скелетного Ni, кипятят 30 час., получают 1,2 *г* **XIII**, т. пл. 221—222°. При нагревании (~100°, 4 часа) р-ра 0,15 *г* **XIII** в 10 *мл* 10 н. NaOH получают Na-соль **XIV**, из которой при подкислении CH_3COOH получают **XIV**, т. пл. 345—346° (разл.). Смесь 2 *г* **V** и 30 *мл* 20%-ного спирт. **VII** нагревают (трубка, 150°, 8 час.), упаривают, остаток растворяют в 20 *мл* 2 н. NaOH при 40°, после охлаждения (4°, 12 час.) и фильтрации осадок экстрагируют кипящим гексаном, получают **XI**, т. пл. 65—66° (из пентана). Аналогично, при упаривании досуха смеси 1,5 *г* **V** и 75 *мл* 20%-ного водн. **VII** также получают 1,1 *г* **XI**. К 3 *г* **XVI** прибавляют 1 *г* **V**, нагревают (~100°, 12 час.), массу растворяют в горячем 50-ном спирте с добавкой NaOH, получают **XVII**. Аналогично получены **XVIII—XX**. Приведены данные УФ-спектров **I**, **VIII—XII**, **XVII**, **XIX**, **XX**. Р. Глушков

51285. Исследование конденсированных пиримидиновых систем. XV. Пурины и тиазоло-[5,4-d]-пиримидины. Ф а л к о, Х и т ч и н г с (Studies on condensed pyrimidine systems. XV. Some pyrazolo [3,4-d] pyrimidines. F a l c o E l v i r a A., H i t c h i n g s G e o r g e H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3143-3145 (англ.)

Синтезирован ряд производных 1-пиразоло-[3,4-d]-пиримидина (I). Р-ция диамида пиразолдикарбоновой-3,4 к-ты (II — к-та) с NaClO приводит к образованию 4,6-диокси- I (Ia), из которого получены 4-меркапто-6-окси- I (Iб) и 4,6-димеркапто- I (Iв). При обработке **Iб** и **Iв** NH_3 и аминами получены меркаптоамино-, оксиамино- и аминопроизводные **I**. Строение **Ia** доказывается отличием 4-диметиламино-6-окси- **I** (**Iг**) и 4,6-диметилмеркапто- **I** (**Iд**), полученных из **Iб** и **Iв** от соответствующих изомерных производных пиразоло-[4,3-d]-пиримидинов, а также тем, что при хроматографии на бумаге и в УФ-спектре **Ia** не удается обнаружить присутствие возможного изомерного в-ва. Смесь 7,5 *г* **II** и 150 *мл* $SOCl_2$ кипятят 10 час., избыток $SOCl_2$ отгоняют в вакууме, остаток прибавляют (1 час) к 250 *мл* жидкого NH_3, получают диамид **II**, т. пл. 327° (разл.; из воды). К охлажд. 16,6 *мл* 0,4 *М* NaClO прибавляют сразу 0,5 *г* диамида **II**, выдерживают 1 час при ~20°, подкисляют 2 н. HCl до pH 3 и получают **Ia**, не плавится при 320° (из воды). Из 4 *г* **Ia**, 12 *г* P_2S_5 и 60 *мл* сухого пиридина (кипячение 3 часа) получают 3,5 *г* **Iб**, т. пл. > 360° (переосаждение из щел. р-ра; из воды). Из 8 *г* **Iб**, 21 *г* P_2S_5 и 500 *мл* тетрагидронафталина (185—190°, 3 часа; 205°, 16 час.) выделяют промыванием осадка петр. эфиром, растворением в 2 н. NaOH при pH 10 и подкислением до pH 3 **Iв**, т. пл. > 360° (из воды). Смесь 0,65 *г* **Iв** и 50 *мл* спирта, насыщ. при 0° NH_3, нагревают в запаянной трубке 18 час. при 150°, при pH 7 выделяют 0,4 *г* 4-амино-6-меркапто- **I** (**Iе**), т. пл. > 325° (из воды). Смесь 0,9 *г* **Iе**, 200 *мл* воды, 15 *мл* конц. NH_4OH и 2,8 *г* скелетного Ni кипятят 3 часа, фильтруют горячим и фильтрат упаривают в вакууме, получают 0,25 *г* 4-амино- **I**, т. пл. > 300° (из воды). Из 0,5 *г* **Iб** и 100 *мл* 30%-ного $(CH_3)_2NH$ (запаянная трубка, 130°, 16 час.) при pH 7 выделяют 0,175 *г* **Iг**, т. пл. > 360°. Из 1,5 *г* **Iб** аналогично **Iе** (143°, 72 часа) получают 0,65 *г* 4-амино-6-окси- **I**, т. пл. 360°. Смесь 0,5 *г* **Iв**, 100 *мл* воды, 2,7 *мл* 2 н. NaOH и 0,766 *г* CH_3J встряхивают 2 часа, при нейтр-ции получают **Iд**, т. пл. 188—189° (разл. при 186°; из воды). Приведены данные УФ-спектров всех **I** и изомерных в-в. Б. Дубинин

51286. Исследование конденсированных пиримидиновых систем. XVI. Пурины и тиазоло-[5,4-d]-пиримидины из 4-амино-5-формамидо-6-меркаптопиримидинов. Э л и о н, Л а н г, Х и т ч и н г с (Studies on condensed pyrimidine systems. XVI. Purines and thiazolo-[5,4-d]-pyrimidines from 4-amino-5-formamido-6-mercaptopyrimidines. E l i o n G e r t r u d e B., L a n g e W i l l i a m H., H i t c h i n g s G e o r g e H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 12, 2858—2863 (англ.)

5-амино-6-меркаптопиримидины (I) с HCOOH в зависимости от условий дают 5-формильные производные (ФП) или тиазоло-[5,4-d]-пиримидины (**IIа — д**). Образованию **II** благоприятствует конц. HCOOH и нагревание. Этот метод позволил получить тиазолпиримидиновые аналоги аденина, гипоксантина, 2,6-диаминопурина и 6-меркаптопурина. При нагревании Na-солей ФП 4-амино- **I** и 2,4-диамино- **I** получаются 6-меркаптопурин (**IIIа**) и 2-амино-6-меркаптопурин (**IIIб**) соответственно. Полоса поглощения 6-меркаптогруппы в УФ-спектрах **I** в области 300 *mμ* существенно не меняется при формилировании 5-аминогруппы, но уменьшается в интенсивности и сдвигается в область коротких волн при S-бензилировании; при образовании **II** она почти полностью исчезает. УФ-спектры 7-(R)-монозамещ. **II** весьма сходны со спектрами соответствующих **III**. Состав смеси продуктов, образующихся при р-ции 4-амино- I с HCOOH, определяется из соотношения *E* 265 *mμ*/*E* 300 *mμ* равного 0,24 для ФП и 7,0 для

II X=S; **а** R=NH_2, R'=H; **б** R=OH, R'=H; **в** R=SH, R'=H **г**; R=R'=OH; **д** R=R'=NH_2; **III** X=NH; **а** R=SH, R'=H; **б** R=SH, R'=NH_2

IIа. К р-ру 0,07 моля 4-амино-I в 85 *мл* 2 н. NaOH медленно прибавляют 0,1 моля $C_6H_5CH_2Cl$, размешивают 3 часа при pH 7 (CH_3COOH), выделяют 4,5-диамино-6-бензилмеркаптопиримидин, выход 60%, т-ра плавления моногидрата 104—106° (из воды), который при нагревании (~100°, 2 часа) с 98—100%-ной HCOOH и отгонкой к-ты в вакууме дает 5-формильное производное (**IV**), выход 62%, т. пл. 202—203° (разл.). Из 5,55 *г* **IV**, 1,2 *г* Na в 250 *мл* жидкого NH_3 получают

(при pH 5) 4-амино-5-формамидо-6-меркаптопиримидин (V), выход 61%, т. пл. 255 (разл.; из воды). 2 *г* 4-амино-I в 50 *мл* 50%-ной HCOOH нагревают при 30° до растворения, оставляют на 1 час. при 20° отфильтровывают V, из фильтрата при pH 3 (NH_4OH) получают еще 0,9 *г* V, общий выход 80%. Р-р 0,1 *г* V в 0,295 *мл* 2 н. NaOH упаривают в вакууме досуха, постепенно нагревают до 240°, выдерживают 45 мин. при pH 5 (CH_3COOH), выделяют гидрат IIIа, выход 79%, который получают также из V и $HCONH_2$ (200°, 15 мин.), выход 40%. Из IIIа и $C_6H_5CH_2Cl$ в 2 н. NaOH (2 часа) при pH 5 выделяют гидрат S-бензил- IIIа, выход 95,5%, т. пл. 188—189° (разл.; из воды), который получают также из IV и $HCONH_2$ (200°, 10 мин.), выход 91%. 10 *г* 4-амино-I в 100 *мл* 98—100%-ной HCOOH кипятят 1 час и упаривают в вакууме досуха, при pH 7 (NH_4OH) выделяют IIа, выход 80%, т. пл. 211—212°; хлоргидрат кристаллизуется из 1 н. HCl. К 1,65 *г* IIа в 40 *мл* 0,5 н. H_2SO_4 прибавляют (80—85°, 15 мин.) р-р 1,65 *г* $NaNO_2$ в 10 *мл* воды, оставляют на 15 мин. при 80° и 12 час. ~20° и получают IIб, выход 54%, кристаллизуют из воды. Смесь 18 *г* 4,6-дихлор-5-нитропиримидина и 1 *л* 2 н. NaHS размешивают 30 мин., затем нагревают (~100°, 3 часа) с периодич. пропусканием H_2S, подкисляют до pH 6,5, фильтрат упаривают в вакууме до 300 *мл* и при pH 3 получают 4-меркапто-I, выход 80%, т. пл. > 330° (переосаждение из щел. р-ра), из которого и 98—100%-ной HCOOH (~100°, 2 часа) получают IIв, выход 94%, т. пл. > 330° (из воды). Из тиоурамина ранее описанным методом (Childress S. J., McKee R. L., J. Amer. Chem. Soc., 1951, 73, 3862), применяя 98%-ную HCOOH, получают IIг. Смесь 10 *г* 6-хлор-2,4-диаминопиримидина и 200 *мл* 1 н. KHS нагревают в автоклаве при 150° 20 час. Ввиду склонности полученного 2,4-диамино-6-меркаптопиримидина (т. пл. 309—310°, (из воды)) образовывать пересыщ. р-ры в-во не выделяют, а сочетают с *n*-$ClC_6H_4N_2Cl$ в бикарбонатном р-ре (0°, 3 часа), получают 5-*n*-хлорбензолазопроизводное, выход 86%. К 20 *г* последнего и 20 *г* Zn-пыли в 500 *мл* кипящего 50%-ного CH_3OH медленно прибавляют 30 *мл* конц. HCl и кипятят до образования pH 4—5. Горячий фильтрат упаривают в вакууме до 100 *мл*, осадок нагревают с 60 *мл* 2 н. HCl, фильтрат упаривают досуха, получают дихлоргидрат 2,4-диамино- I (VI), выход 26% (осаждение эф. из CH_3OH). К смеси 1,15 *г* VI, 10 *мл* 1 н. NaOH, 5 *мл* воды и 15 *мл* 98—100%-ной HCOOH через 6 час. прибавляют 100 *мл* абс. спирта и быстро упаривают в вакууме, при pH 5 выделяют 2,4-диамино-5-формамидо-6-меркаптопиримидин (VII), выход 71%, т. разл. ~275° (темнеет при 260°). Из 1,15 *г* V, 5 *мл* 2 н. NaOH и 75 *мл* 98—100%-ной COOH (~100°, 4 часа, упаривание в вакууме) при pH 8 выделяют IIд, выход 72%, т. пл. > 300° (из CH_3NO_2). Из Na-соли VII (220—240°, 1,5 часа) выделяют IIIб (тиогуанин), выход 36%.

Б. Дубинин

51287. Исследование конденсированных пиримидиновых систем. XVII. Некоторые галоидзамещенные пурины. Элион, Хитчингс (Studies on condensed pyrimidine systems. XVII. Some halogenopurines. Elion Gertrude B., Hitchings George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3508-3510 (англ.)

Исходя из гипоксантина (I) и ксантина (II) синтезированы 6-моногалоид- и 2,6-дигалоидпурины соответственно. К 200 *мл* $POCl_3$ по каплям прибавляют 20 *мл* воды, кипятят 1,5 часа, охлаждают и отделяют верхний слой «пирофосфорилхлорида» (III). Смесь 8 *г* II и 64 *мл* III нагревают (запаянная трубка, 165°, 19 час.), р-р декантируют, упаривают в вакууме, остаток выливают на 200 *г* льда, фильтруют и эфиром экстрагируют 2,6-дихлорпурин (IV), выход 43%, т. пл. 181° (из воды). К 10 *мл* HJ (*d* 1,5) при ~0° прибавляют 1 *г* IV, через 1 час фильтруют, осадок суспендируют в 20 *мл* воды и прибавляют NH_4OH до pH 5, получают 2(6)-хлор-6(2)-йодпурин (V), выход 67%, т. пл. 208° (разл.; из воды). 10 *г* II в 100 *г* $POBr_3$ нагревают при 135° 22 часа, встряхивают с 500 *мл* C_6H_6, осадок обрабатывают 100 *г* льда и затем ацетоном, из которого после нейтр-ции NH_4OH выделяют 1,9 *г* неочищ. 2,6-дибромпурина. Из 50 *мл* HJ (*d* 1,7) и 5,7 *г* 6-хлорпурина аналогично V (pH 7,5) получают полугидрат 6-йодпурина, выход 54%, т. пл. 167° (разл.). Из 5 *г* I и 50 *г* $POBr_3$ (130°, 7 час. извлекают 50%-ным ацетоном) получают 6-бромпурин, т. разл. 200° (из воды, желтеет при 130°). Приведены данные УФ-спектров, и R_f для всех полученных в-в.

Б. Дубинин

51288. Исследование конденсированных пиримидиновых систем. XVIII. Вещества, родственные пуринкарбоновой-6 кислоте. Маккей, Хитчингс (Studies on condensed pyrimidine systems. XVIII. Substances related to 6-purinecarboxylic acid. Mackay Lottie Bohm, Hitchings George H.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 14, 3511—3513 (англ.)

6-цианпурин (I), полученный из 6-йодпурина (II), при щел. гидролизе дает пуринкарбоновую-6 к-ту (III) или ее амид. Кислый гидролиз приводит к образованию гипоксантина и одного неидентифицированного в-ва. Из I получен амид пуринтиокарбоновой-6 к-ты (IV) и, через иминоэфир, 6-пуринкарбоксамидин (V) и 6-(2'-имидазолинил)-пурин (VI). Приведены данные УФ-спектров всех полученных в-в, кроме II. Смесь 0,12 моля II, 0,18 моля Cu_2CN_2 и 300 *мл* сухого пиридина нагревают при 125—135° 2 часа, охлаждают и к фильтрату прибавляют 1 *л* эфира. Через несколько часов фильтруют, упаривают в вакууме, осадок растирают с 100 *мл* воды, фильтруют и из фильтрата высаливанием и экстракцией эфиром выделяют I, выход 51%, т. пл. 177—178° (из бал.). 3 *г* I в 20 *мл* 2 н. NaOH кипятят 1 час, подкисляют конц. HCl до pH 2 и получают III, выход 90%, моногидрат, т. пл. 198° (разл.; из воды), при декарбоксилировании (300°) переходит в пурин. Смесь I и 2,2 н. NaOH (по 0,02 моля) кипятят 1 час и прибавляют разб. HCl до pH 7, отфильтровывают амид III, выход 95%, т. пл. 315—320° (разл.; из воды). В р-р 1,45 *г* I в 20 *мл* абс. спирта, насыщ. NH_3, пропускают 4 часа H_2S, упаривают досуха и получают IV, выход 98%, т. пл. 240—242° (разл.; из CH_3OH). В суспензию 4,5 *г* I в 25 *мл* абс. спирта пропускают 5 час. сухой HCl, выдерживают 12 час. при 0° и отфильтровывают иминоэфир $C_8H_9N_5O \cdot HCl$. C_2H_5OH (VII), выход 80%. 5,5 *г* VII в 100 *мл* абс. спирта, насыщ. NH_3, нагревают в автоклаве при 100° 16 час., осадок хлоргидрата V растворяют в разб. HCl и V осаждают прибавлением 5%-ного р-ра $NaHCO_3$, выход 75%, т. пл. 316—320° (разл.). Из 0,01 моля VII и 0,03 моля этилендиамина в 25 *мл* абс. спирта (автоклав, 110—120°, 1—3 дня) получают хлоргидрат VI, выход 85% действием $NaHCO_3$ выделяют VI, выход 0,5 *г* из 1,5 *г* соли, т. пл. 287—288° (разл.; из абс. сп.). Б. Дубинин

51289. Неустойчивость 1,4,6-триазанафталина. Альберт, Педерсен (The lability of 1:4:6-triazanaphthalene. Albert Adrien, Pedersen Christian), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4683—4685 (англ.)

Установлено, что 1,4,6-триазанафталин (I) при титровании к-той образует 3-амино-4-глиоксилиденаминопиридин, который при титровании щелочью каталитически превращается в изомер — 4-амино-3-глиоксилиденаминопиридин, из последнего под влиянием к-ты вновь образуется I. Изомер I ведет себя нормально при титровании к-той. 1 *г* 3,4-диаминопиридина (II), 0,8 *г* глиоксаль гидрата и 50 *мл* спирта кипятят 1 час, спирт отгоняют в вакууме, сублимируют при 65°/0,01 *мм*, получают I, выход 50%, т. пл. 97° (из петр. эф.). 0,7 *г* II и 1 *мл* HCOOH кипятят 1 час, избыток HCOOH отго-

няют в вакууме, получают 1,3,5-триазаинден, выход 52%, т. пл. 168—169°. Ю. Розанова

51290. **Получение некоторых структурных аналогов N-метилированных ксантинов и 2-замещенных имидазолов с сосудистой активностью. Костоланский, Мокрый, Тамхина** (Príprava niektorých štruktúrnych hybridov N-metylovaných xantínov a vazoaktívnych 2-substituovaných imidazolov. Kostolanský A., Mokrý J., Tamchyna J.), Chem. zvesti, 1956, 10, № 2, 96-109 (словацк.; рез. русск., нем.)

С целью изучения фармакологич. свойств производных N-метилированных ксантинов и 2-замещ. имидазолов конденсацией соответствующих аминоурацилов с арилуксусными к-тами с последующей циклизацией образующихся продуктов синтезированы 8-бензилтеофилин (I) и некоторые его производные, 8-(α-нафтилметил)-теофилин (II) и 8-бензилтеобромин (III). Метилирование I и II действием $(CH_3)_2SO_4$ дало соответствующие производные кофеина. 1 моль 1,3-диметил-4,5-диаминоурацила (IV) и 1 моль $C_6H_5CH_2COOH$ (V) нагревают при 110—125° 45 мин., обрабатывают спиртом, получают 1,3-диметил-4-амино-5-фенилацетаминоурацил (VI), выход 74—84°%, т. пл. 252—253°. VI вносят в 30-кратное кол-во 2%-ного NaOH при 50°, нагревают 15—30 мин. при 90° фильтруют, разбавляют водой и осаждают I при помощи CH_3COOH, выход 92—97%, т. пл. 287—288°. К 27 *г* I и 6 *г* NaOH в 300 *мл* воды добавляют 16,1 *г* этиленхлоргидрина (VII), затем еще 6 *г* NaOH и 16,1 *г* VII и нагревают 4 часа, полученное в-во кипятят в 50 *мл* 10%-ного NaOH и выделяют 7-(2′-оксиэтил)-8-бензилтеофилин, выход 85,1%, т. пл. 157—159° (из воды). К 13,5 *г* I и NaOH в 350 *мл* воды добавляют в течение получаса 10 *мл* 1-хлорпропандиола-2,3, затем еще 3 *г* NaOH в 20 *мл* воды и 10 *мл* хлорпропандиола в 50 *мл* воды и нагревают 2 часа, фильтруют, выпаривают в вакууме досуха, экстрагируют 20 *мл* $CHCl_3$, отгоняют $CHCl_3$, через 3 дня добавляют 20 *мл* спирта и выделяют 7-(2′,3′-диоксипропил)-8-бензилтеофилин, выход 62,3%, т. пл. 169—171°. К 10,8 *г* I в 150 *мл* воды прибавляют 5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 5 *г* 42%-ного NaOH (35°, 1 час, pH 9—10), смесь нагревают до 90°, добавляют еще 5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ и 2,1 *г* NaOH, на другой день отфильтровывают 8-бензилкофеин, выход 78,5%, т. пл. 161—162° (из сп.). 10,2 *г* IV растирают с 11,2 *г* α-нафтилуксусной к-ты (VIII) и за 30 мин. доводят до 140°, охлаждают, растворяют в 80 *мл* 5%-ного NaOH при 50° и нагревают 5 мин. при 90°, охлаждают, добавляют 200 *мл* воды, нейтрализуют CO_2 и выделяют II, выход 5,5 *г*, т. пл. 300—301°. 5,2 *г* IV и 5,6 *г* VIII нагревают 1 час при 140°, охлаждают, плав растворяют в 50 *мл* 5%-ного NaOH, нагревают 15 мин. при 90°, к охлажд. р-ру медленно прибавляют 15 *г* $(CH_3)_2SO_4$ и выделяют 8-(α-нафтилметил)-кофеин, выход 64%, т. пл. 211° (из ацетона). 5 *г* 3-метил-4,5-диаминоурацила и 5 *г* V нагревают 3 часа при 160°, плав обрабатывают 200 *мл* спирта, фильтруют горячим, выделяют 5,4 *г* ацилпроизводного (IX), т. пл. 290° (разл.). К 2 *г* взвеси IX в 30 *мл* воды добавляют 15 *мл* 5%-ного KOH, кипятят 5 мин., фильтруют, нейтрализуют 1,5 *мл* 50%-ной CH_3COOH и выделяют 3-метил-8-бензилксантин (X), выход 85,5%. 10,3 *г* X и 3,1 *г* KOH в 210 *мл* воды смешивают с равным объемом метанола, затем при 60° в течение 1 часа добавляют 5 *мл* $(CH_3)_2SO_4$, на другой день обрабатывают CO_2 и выделяют III, выход 37,8%, т. пл. 251—252° (из сп.). Смесь 5 *г* IV и 5 *г* анилиноуксусной к-ты нагревают при 100—150°, получают 5-(фениламиноацетиламино)-1,3-диметил-4-аминоурацил, выход 80,5%, т. пл. 213—213,5° (из сп.). Аналогично из 85 *г* IV и 47 *г* $CH_2ClCOOH$ получают в-во с т. пл. 261—263° (из хлф.), по-видимому, 1,3-диметил-2,6,8-триоксо-1,2,3,6,8,9-гексагидропиридино-(4,5)-пароксазин. При нагревании 1,3-диметил-4-амино-5-хлорацетиламиноурацила с 3-кратным кол-вом $C_6H_5NH_2$ при 60—70° получают 1,3-диметил-4-амино-5-фениламиноацетиламиноурацил (XI), выход 60—65%, т. пл. 211—212° (из воды). XI смешивают с равным кол-вом 40%-ного NaOH, нагревают на водяной бане и действием CO_2 выделяют 8-фениламинометилтеофилин (XII), выход 61—63%, т. пл. 300—301° (из сп.). 24,4 *г* XII в 60 *мл* 15%-ного NaOH обрабатывают 11 *мл* $(CH_3)_2SO_4$ при 60—70° 1 час и получают 8-фениламинометилкофеин, выход 62,5%, т. пл. 197—198° (из сп.). Б. Белов

51291. **Синтез аденина. Танабэ** (Adenine (の合成. 田邊 良久), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept. Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1955, 5, 58—60 (японск.; рез. англ.)

Восстановлением 4,6-диамино-5-нитропиримидина (I) с $Na_2S_2O_4$ получен 4,5,6-триаминопиримидин (II) (выход 42%), который обычным методом превращен в аденин (80%). 4,6-диаминопиримидин-2-тиол со скелетным Ni дает 4,6-диаминопиримидин, выход 95%, т. пл. 267° (разл.), из которого действием HNO_3 получен I, выход 96%. Из 4,6-диамино-5-нитрозопиримидинтиола-2 и $Na_2S_2O_4$ получен 2-тиол-II, выход сульфата 40,6%. М. Линькова

51292. **Взаимодействие ацетамида с анилином и фенилгорчичным маслом. Дымек, Бжозовская, Бжозовский** (O reakcjach acetamidu z aniliną i olejkiem fenylogorczycznym. Dymek Wojciech, Brzozowska Natalia, Brzozowski Tadeusz), Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, 1954 (1956), AA9, № 1—9, 35—43 (польск.; рез. русск., нем.)

При нагревании (200—220°, 4 час.) эквимолярных кол-в ацетамида (I) с фенилизоцианатом (II) в присутствии анилина (III) образуется немного ацетанилида, трифенилмеламина (2,4,6-трианилино-1,3,5-триазин) (IV) и 2,4-дианилинохиназолина (V). По мнению авторов, I и II дают в первую очередь, N-фенил-N′-ацетилтиомочевину (VI), которая при высокой т-ре в присутствии III дает фенилцианамид, полимеризующийся в IV. Это подтверждается тем, что при нагревании 12,5 *г* VI с 7 *г* III (200—220°, 4 час.) образуется 4 *г* IV, т. пл. 224—225° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 255—257° (из сп.), пикрат, т. пл. 242° (разл., из CH_3COOH). Идентичность IV подтверждена образованием циануровой к-ты при нагревании хлоргидрата IV со спирт. KOH (135—140°, 6 час., автоклав). При нагревании (200—220°, 4 час.) 1 моля I с 2 молями II образуется главным образом V, т. пл. 152° (из разб. сп.); хлоргидрат, т. пл. 317° (из CH_3COOH); диацетильное производное (V, $(CH_3CO)_2O$, кипячение 1 час), т. пл. 148—150° (из сп.); моноацетильное производное (хлоргидрат V, $(CH_3CO)_2O$, лед. CH_3COOH, нагревание 30 мин.), т. пл. 192° (из сп.); нитрат, т. пл. 209° (разл., из CH_3COOH). По мнению авторов, при р-ции I с II в первую очередь образуется VI, которая распадается на III и метилизоцианат. III реагирует с VI и дает фенилтиомочевину, которая с II и III через промежуточный N,N′-дифенилгуанидин образует V. При нагревании (130°, 4 час.) 8 *г* хлоргидрата V с 40 *г* KOH и 56 *мл* спирта образуется 4-анилино-2-оксихиназолин (VII), т. пл. 252—254° (из сп.), хлоргидрат, т. пл. 256—257°, пикрат, т. пл. 262° (разл.; из сп.). При нагревании (20 мин.) на водяной бане 1 *г* VII в 20 *мл* 15%-ного KOH и $(CH_3)_2SO_4$ образуется 4-анилино-2-метоксихиназолин, т. пл. 198—200° (из сп.). Л. Я.

51293. **Образование меламина из дициандиамида в жидком аммиаке. Курабаяси, Янагия** (液體アンモニア中におけるジシアンジアミドのメラミン化反應の研究。倉林正弘,柳谷康新), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 10, 750—763 (японск.)

Изучено превращение дициандиамида (I) в меламин (II). При этом из реакционной среды выделялись неизмененный I, II, а также гуанидин, бигуанидин, гуанилмеламин и др. Р-ция проводилась в стальных сосудах при 120—160° в присутствии жидкого NH_3. Исследовалось влияние времени р-ции (из 1,4 *г* I в 2,1 *г* NH_3 при 120° за 54 часа получен II с выходом 89,3%), соотношения компонентов, а также добавок различных солей. И. Леви

51294. **Синтез и свойства оксазолидиндионов и пирролидинтрионов. Скиннер, Людвиг** (Synthesis and properties of oxazolidinediones and pyrrolidinetriones. Skinner Glenn S., Ludwig Richard E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 18 4656—4659 (англ.)

Описано приготовление 1,4,4-триалкилпирролидин-2,3,5-трионов RR′CCONR″COCO (I) перегруппировкой соответствующих 3-алкил-2-диалкилметиленоксазолидиндионов RR′C=CNR″COCOO (II) в спирт. р-ре. II [R = H, R′ = R″ = C_6H_5 (III)] в этих условиях образует 1,4-дифенилоксималеимид (IV). Аналогичная обработка II, в которых R″ =H, приводит к расщеплению до соответствующих амидов. IV получен также конденсацией фенилацетанилида с $(COOC_2H_5)_2$ в присутствии C_2H_5ONa. α-Диалкилацетамиды в этих условиях не образуют I. Конденсацией N-алкилацетамидов с $(COCl)_2$ по ранее описанному методу (J. Amer. Chem. Soc., 1950, **72**, 5569; кипячение 15 мин.) получены II, которые нагревают в спирте до образования постоянной желтой окраски р-ра; при охлаждении р-ра получают I с почти колич. выходом (перечисляются R, R′ и R″, выход II в % и его т. пл. в °С, т. пл. I и его 2,4-динитрофенилгидразона (последние кристаллизовались из этилацетата): $C_6H_5CH_2$, C_6H_5, C_6H_5, 85, 150—151, 134—135, —; C_6H_5, C_2H_5, C_6H_5, 79, 135—136, 116—117, 196—197; C_6H_5, C_6H_5, C_2H_5 (V), 76, 165—166, 93—94, 209—210; C_6H_5, C_6H_5, CH_3, 92, 235—236, 138—139, 250—251; C_2H_5, C_2H_5, C_6H_5, 82, 70—71, 60—61, 180—181; C_2H_5, C_2H_5, C_2H_5 (VI), 62, —, т. кип. 150°/1,3 *мм*, —, т. кип. 93—95°/0,6 *мм* (VII), 149—150; C_6H_5, C_2H_5, H, 75, 125—126, —, —; C_2H_5, C_2H_5, H, 78, 85—86, —, —; C_6H_5, C_6H_5, H (VIII), 91, 159—160, —, —; C_6H_5, H, C_6H_5, 86, 239—240, 197—198, —; C_6H_5, C_6H_5, C_6H_5 (IX), 99, 232—233, 172—173, 272—273; $CH_2(CH_2-CH_2-)_2$, —, C_6H_5, 72, 133—134, 181—182, 238—239. В отличие от I все II и IV реагируют с $KMnO_4$ в ацетоне. I, IV и II с C_6H_5-группами у метиленового атома углерода не реагируют с Br_2 в CCl_4, тогда как II с подобными C_2H_5-группами реагируют быстро. Соответствующие II и I дают колич. выход идентичных амидов при кипячении в спирте. IX расщепляется до $(C_6H_5)_2CHCONHC_6H_5$ и в присутствии C_2H_5ONa. I, имеющие одну или две C_2H_5-группы в положении 4, не реагируют с анилином при 185°, тогда как I, содержащие две C_6H_5-группы в этом положении, расщепляются до амидов. 2-Бензилиденоксазолидиндион расщепляется на холоду анилином в положении 5 с образованием N-фенил-N′-фенилацетилоксамида. В случае VIII, III и IX расщепление кольца II происходит в обоих положениях 3 и 5. Для определения строения в-в проведен их озонолиз. При разложении озонида V в присутствии Zn получен бензпинакол, другая половина молекулы разлагается $Ca(OH)_2$ до $(COO)_2Ca$ и $NH_2C_2H_5$. Озонид VI дает диэтилкетон, а IV — фенилглиоксиланилид (выход 70%). VII с O_3 не реагирует. IV с анилином дает 1,4-дифенил-3-фениламиномалеинлид (X). Положение двойной связи между 3 и 4 атомами С установлено озонолизом до оксанилида. Фармакологич. испытание I показало, что только VII имеет характерные антиконвульсионные свойства. Приведены данные ИК-спектров для I и II. α,β-дифенилпропионанилид (из хлорангидрида в C_6H_6), выход 92%, т. пл. 170—171°. 1,0 *г* III в 15 *мл* абс. толуола с 1,0 *г* CH_3ONa встряхивают 15 мин., прибавляют 10 *мл* конц. HCl и 10 *г* льда, встряхивают 20 мин., осадок растворяют в $NaHCO_3$ и толуольный р-р экстрагируют $NaHCO_3$, при подкислении получают IV, выход 86%. При кипячении 1,5 часа в спирте выход IV 62%, при продолжительном кипячении (44 часа) выделен наряду с IV (56%) и фенилацетанилид, выход 42%. 10 *г* IV в 45 *мл* анилина нагревают 0,5 часа при 185°, охлаждают, выливают в 500 *мл* воды с избытком HCl, получают X, 94%, т. пл. 209—210° (из сп.). М. Л.

51295. **Изучение сульфизоксазола. I. Синтез метил-α-хлорэтилкетона и α-ацетилпропионитрила. Океда, Танигути, Эноки, Танигути, Кадзи, Абэ, Сакимото. II. Механизм образования α-ацетилпропионитрила из α,β-диметилглицидонитрила (с примененнием C^{14}). Окэда, Танигути, Танигути, Кадзи. III. Синтезы и химические свойства эфиров α-ацетилпропиоамида. Окэда, Танигути, Эноки, Ямада, Араки** (スルファイソオキサゾール合成に關する研究.第1報.Methyl α-Chloroethyl Ketone及びα-Acetylpropionitrileの合成桶田秀雄，谷口幹二，榎吉二．谷口卓藏，加治育恒，阿部一夫，先本穣二.第2報.α,β-Dimethylglycidonitrileよりα Acetylpropionitrile生成機構の研究.(放射性炭素 C^{14} の利用).桶田秀雄,谷口幹二，谷口卓藏，加治有恒．第3報.α-Acetylpropioimido Etherの合成.桶田秀雄,谷口幹二,榎吉二,山田幸元,荒木正雄)，藥學雜誌， Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 1, 60—63, 63—66, 66—69 (японск.; рез. англ.)

I. Предложен новый путь синтеза 3,4-диметил-5-сульфаниламидоизоксазола (сульфизоксазола) через α-ацетилпропионитрил (I). Для получения I метилэтилкетон (II) хлорируют до метил-α-хлорэтилкетона (III), последний действием KCN превращен в α,β-диметилглицидонитрил (IV), который изомеризуют в I действием различных солей и органич. оснований. Исследованы различные условия синтеза III. Через 100 *г* II и 100 *г* 5%-ной HCl при 0° пропускают 100 *г* Cl_2, продукт р-ции нагревают при 40—50°, экстрагируют эфиром и выделяют III, выход 81%, т. кип. 110—120°. Хлорирование ацетона этим способом дает CH_3COCH_2Cl, выход 78—83%, т. кип. 113—123°. 59 *г* NaCN в 118 *г* воды и 97 *г* IV нагревают 5—10 мин. при 90°, добавляют 100 *мл* воды, нейтрализуют разб. H_2SO_4 и экстрагируют эфиром, выход I 52%, т. кип. 78—80°/20 *мм*; семикарбазон (СК), т. пл. 154—155°. При применении Na_2CO_3, $Ca(OH)_2$, K_2CO_3 или C_5H_5N выход соответственно 30, 27,2, 23 и 15,6%. К кипящему р-ру 23 *г* NaCN в 100 *мл* CH_3OH добавляют по каплям 20 *г* III, кипятят 1 час, нейтрализуют H_2SO_4, фильтруют и перегонкой выделяют I, выход 52,2%, а также циангидрин III, 1,2%.

II. С целью изучения механизма образования I из IV и NaCN α-этил-β-метилглицидонитрил (V) кипятят с NaCN в водн. р-ре; при этом из реакционной среды был выделен лишь 2-цианопентанон-3 (VI). Если IV кипятить с $NaC^{14}N$ в воде или CH_3OH, то удельная активность 2,4-динитрофенилгидразона (ДНФГ) получающегося меченого I равна активности исходного $NaC^{14}N$, что свидетельствует о том, что первоначально идет присоединение NaCN к IV с образованием циангидрина, который затем превращается в I; перемещения H+ или CN−-группы IV при этом не происходит. V получен из 48 *г* $C_2H_5COCHClCH_3$ и 32 *г* NaCN в 65 *мл* воды (−5°, 8 час.), выход 20 *г*, т. кип. 162—165°. 20 *г* V и 10 *г* NaCN в 25 *мл* воды кипятят 15 мин., обрабатывают при 0—5° 30%-ной H_2SO_4 и экстрагируют эфиром VI, выход 6 *г*, т. кип. 93—98°/30 *мм*; ДНФГ, т. пл. 124—126°. 6,6 *г* C_2H_5CN и 1,4 *г* Na перемешивают 12 час. в эфир. р-ре при 2—5°, осаждается $C_2H_5C($=

$=NH)CH(CN)CH_3$; его отделяют и растворяют в 37 *г* 50%-ной H_2SO_4, через 1 час экстрагируют эфиром, перегонкой выделяют 1,5 *г* **VI.** 0,403 *г* $NaC^{14}N$ в 0,6 *мл* воды и 0,8 *г* **IV** нагревают 5 мин. при 100°, нейтрализуют 50%-ной H_2SO_4 и экстрагируют C_6H_6; содержащийся в дистилляте при перегонке (25 *мм*) CH_3COCH-$\overset{\bullet}{(CN)}CH_3$ превращают в ДНФГ, выход 0,6 *г*, т. пл. 139°.

III. Показано, что эфир α-ацетопропиоамида CH_3CH-$(COCH_3)C(=NH)OR$ (**VII**) легко образуется в виде хлоргидрата (**VIIa**) из **I** и HCl в спирт. среде. Обработка **VIIa** щелочью приводит к **VII**, а минер. к-той или водой — к эфиру $CH_3COCH(CH_3)COOR$ (**VIII**); **VIII** может быть получена также непосредственно из **VII** под действием к-ты или NH_4Cl. При действии щелочи **VII** превращается в **I**. 3,4-диметил-5-аминоизоксазол (**IX**) и 1-карбамидо-3,4-диметил-5-аминопиразол (**X**) получены из **VII** при действии NH_2OH или NH_2CONH-NH_2 (**XI**) соответственно **VIIa** и **VII** с NH_3 дают вещества с т. пл. 178 и 200° соответственно, строение которых не установлено. Так как **I** под действием HCl легко дает неустойчивый, по-видимому, α-ацетилпропиоамидохлорид $CH_3CH(COCH_3)C(=NH)Cl$ (**XII**), превращающийся в спирт. р-ре в **VIIa**, авторы предполагают, что образование **VIIa** из **I** идет через **VII** и **XII**. Этим же путем **IV** был превращен в эфир β-хлор-α-окси-α-метилбутироксимида $CH_3CHClC(OH)(CH_3)C$-$(=NH)OR$ (**XIII**). Р-р **I** и абс. CH_3OH в CCl_4 насыщают при 0° HCl, через несколько часов отделяют **VIIa** ($R = CH_3$), выход колич., т. пл. 113° (разл.); аналогично получен **VIIa** ($R = C_2H_5$), т. пл. 114° (разл.). 8,3 *г* **VIIa** ($R = CH_3$ или C_2H_5) добавляют при 0° к конц. р-ру NH_3, упаривают в вакууме, остаток промывают водой и получают **VII** ($R = CH_3$), 93%, т. пл. 118°; или **VII** ($R = C_2H_5$), т. пл. 122°. **VIIa** ($R = C_2H_5$) перемешивают с водой при ∼20°, перегонка маслянистого слоя дает **VIII** ($R = C_2H_5$), выход 85—88%, т. кип. 186—188°; СК, т. пл. 183—185° (разл.). Аналогично получен **VIII** ($R = CH_3$), т. кип. 177—178°; СК, т. пл. 142—143° (разл.). 5 *г* **VII** ($R = CH_3$) обрабатывают 10 *мл* 10%-ной HCl, экстрагируют эфиром **VIII** ($R = CH_3$), выход 80,7%. 5 *г* **VII** ($R = CH_3$) перемешивают при ∼ 20° с 50 *мл* 10%-ного р-ра NaOH, фильтрат подкисляют и экстрагируют C_6H_6 **I**, выход 79,8%. Водн. р-р 0,5 хлоргидрата **XI** перемешивают с 0,5 *г* **VII** ($R = CH_3$ или C_2H_5) и отделяют **X**, выход 78,3%, т. пл. 154—155° (из CH_3OH); пикрат, т. пл. 249—250° (разл.). Смесь 3 *г* **VII** ($R = CH_3$), 2,2 *г* $NH_2OH \cdot HCl$, 4,8 *г* NH_4Cl, 18 *мл* CH_3OH и 0,3 *мл* воды кипятят 1 час, упаривают в вакууме, остаток промывают водой и отделяют **IX**, выход 80,8%, т. пл. 124° (из CH_3OH). **I** насыщают HCl, при стоянии количественно осаждается **XII**, который при обработке спиртом количественно дает **VIIa**. 10 *г* **XII** и 2,9 *мл* CH_3OH дают **VIIa** ($R = CH_3$), выход 96,7%. 10 *г* **IV** и 5 *мл* CH_3OH насыщают HCl при 0—2°, оставляют на 2 дня и отделяют хлоргидрат **XIII** ($R = CH_3$), выход 77%, т. пл. 103° (разл.). Аналогично получен хлоргидрат **XIII** ($R = C_2H_5$), т. пл. 113° (разл.). 1,5 *г* Na в 35 *мл* спирта перемешивают при 0° с 10 *г* хлоргидрата **XIII** ($R = C_2H_5$), спирт удаляют в вакууме, остаток растворяют в воде и экстрагируют эфиром, из которого выделяют **XIII** ($R = C_2H_5$), т. кип. 120—121°/30 *мм*, т. пл. 48—50°. И. Леви

51296. 3,4-дигидро-1,3,2H-бензоксазин. Такахаси, Сэто (3,4-ジヒドロ 1,3,2H-ベンゾキサジンについて.高橋秋水,二正戸), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 11, 943—944 (японск.)

К смеси 0,2 *г* 2-оксибензиламина (**I**) и 0,65 *г* 10%-ного NaOH добавляют по каплям 0,2 *г* 37%-ного формалина (**II**), при стоянии получают 0,2 *г* 3,4-дигидро-1,3,2H-бензоксазина (**III**) т. пл. 154° (из 80%-ного сп.). При медленном испарении смеси 0,3 *г* **I**, 7 *мл* спирта и 37%-ного **II** получают 0,25 *г* **III**. **III** получен также при действии **II** на 2-окси-N-(2′-оксибензилиден)-бензиламин в 10%-ном NaOH Л. Яновская

51297. Некоторые новые аналоги петидина. Часть I. Андерсон, Фрирсон, Стерн (Some new analogues of pethidine. Part I. Anderson R. J., Frearson P. M., Stern E. S.) J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4088—4491 (англ.)

Синтезирован ряд аналогов лидола (петидина) общей ф-лы 4-C_6H_5-4-C_2H_5COOR (**I**), где R = алкильная группа с азотсодержащим гетероциклич. радикалом. 7 *г* **I** (R = H) (**II**) (ср. Eisleb, Ber., 1941, **74**, 1433; Walton, Англ. пат. 592016) (т. кип. 150°/1.8 *мм*, т. пл. 33°; бромгидрат, т. пл. 165—166°), 4,5 *г* 2-морфолиноэтилхлорида (**III**), 1,8 *г* безводн. Na_2CO_3 и 50 *мл* спирта кипятят несколько часов, фильтруют, упаривают в вакууме и прибавляют спирт. р-р HCl, получают дихлоргидрат **I** (R = 2′-морфолиноэтил) (**IV**), выход 9,8 *г*, т. пл. 264—266° (разл., из водн. сп.); основание, т. кип. 188—192°/0,5 *мм*, $n^{18}D$ 1,5276; пикрат, т. пл. 247—248° (разл.). Аналогично синтезированы дихлоргидраты следующих **I** (указаны R, т. пл. в °C с разл.): 2′-пирролидиноэтил, 259—262; 2′-пиперидиноэтил, 270—272; 2′-(тетрагидро-1″,4″-тиазинил-4″)-этил (**V**), 266; 2′-(4″-карбэтокси-4″-фенилпиперидино)-этил, 241—243; 3′-морфолинопропил (**VI**), 240; 2′-морфолинопропил (**VII**), 235—237. Смесь 20 *г* **II** и 6 *мл* $ClCH_2CH_2OH$ в этилацетате кипятят 2,5 часа и фракционируют; получают **I** ($R = CH_2$-CH_2OH) (**VIII**), т. кип. 125—128°/1—1,5 *мм*, $n^{19}D$ 1,5215. В другом опыте, не выделяя **VIII**, обрабатывают смесь на холоду 8 *мл* $SOCl_2$ и кипятят до начала кристаллизации; получают хлоргидрат **I** ($R = CH_2CH_2Cl$) (**IX**), выход 8,5 *г*, т. пл. 219—220° (разл., из водч. сп.). Р-р 5,5 *г* **IX** в спирте нейтрализуют спирт. р-ром 1 *экв* C_2H_5ONa, прибавляют 3,6 *г* пиперазина, кипятят 4 часа, упаривают в вакууме и прибавляют спирт. р-р HCl; получают трихлоргидрат **I** (R = 2′-пиперазинэтил), т. пл. 244—246° (разл., из водн. сп.). Аналогично синтезированы дихлоргидраты следующих **I** (указаны R, т. пл. в °C с разл.): 2′-(4″-метилпиперидино)-этил, 270—272; 2′-(1″,2″,3″,6″-тетрагидропиридино)-этил, 257—259; 2′-(4″-оксипиперидино)-этил, 250—252. Смесь 10 *г* морфолина и 17 *г* **III** кипятят 1 час, прибавляют избыток водн. NH_4OH и извлекают $CHCl_3$; получают 1-2-диморфолиноэтан (**X**), выход 12 *г*, т. кип. 140—150°/12 *мм*, т. пл. 70—72°. Смесь 30 *г* 2′-аминоэтилциклогексана (т. кип. 70°/15 *мм*, 188°/760 *мм*, $n^{17}D$ 1,4720), 34 *г* $(ClCH_2CH_2)_2O$, 25 *г* Na_2CO_3 и 100 *мл* спирта кипятят 8 час.; получают 12 *г* 2′-морфолиноэтилциклогексана (**XI**), т. кип. 130°/12 *мм*; хлоргидрат, т. пл. 253—254°. Смесь 24,7 *г* 4-оксипиперидина (т. кип. 110—125/10—15 *мм*), 37 *г* **III**, 13 *г* Na_2CO_3 и 150 *мл* спирта кипятят несколько часов, фильтруют, р-р концентрируют и прибавляют спирт. HCl; получают дихлоргидрат 4-[2′-(4″-оксипиперидино)-этил]-морфолина (**XII**) выход 50 *г* т. пл. 299° (разл., из водн. сп.); основание, т. кип. 155—158°/2—3 *мм*, т. пл. 65—66° (из эф.-бзн.) **IV, V, VI** и **VII** обладают аналгетич. действием (см. РЖХимБх, 1956, 22646; 1957, 1003); **X, XI** и **XII** неактивны. А. Г.

51298. Изучение синтетических аналгетиков. Получение эфиров α-(N-метилпиперазино)- или -морфолиноалифатических кислот. Сугимото, Сигэмацу, Имадо (合成鎮痛剤の研究. 第10報. α-(N-Methylpiperazino)又はα-Morpholino脂肪酸エステル類の合成, 杉本典夫, 重松暹, 今戸佐太郎), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1956, 76, № 3, 270—272 (японск.; рез. англ.)

В качестве соединений, обладающих антихолиновой активностью, синтезирован ряд эфиров α-пиперазино- (**I**) и α-морфолиноалифатических к-т RR″CHCOOR′ (**II**), где **I** R″ = $-\overline{NCH_2CH_2N(CH_3)CH_2CH_2}$; **II** R′ = C_2H_5,

$R'' = NCH_2CH_2OCH_2CH_2$. Получены следующие **I** (указаны R,R′, выход %, т. кип. в °С/*мм*, производные т. пл. в °С): C_2H_5, C_2H_5, 81,7, 95—99/5, пикролонат (ПЛ), 201—202; C_3H_7, C_2H_5, 73,7, 116—119/7; пикрат (ПК), 207—209; *изо*-C_3H_7, C_2H_5, 19,7, 113—118/7; ПК, 186—188; C_4H_9, CH_3, 78, 115—119/6; ПК, 204—206; C_4H_9, C_2H_5, 84,5, 114—117/3,5; ПК, 204—205; C_4H_9, C_3H_9, C_3H_7, 73, 130—134/5; ПК, 191—193; C_4H_9, *изо*-C_3H_7, 79,4, 128—131/5; ПК, 201—203; C_4H_9, $CH_2CH{=}CH_2$, 73, 117—123/3,5; ПК, 189—191; C_4H_9, C_4H_9, 72,8, 137—142/6; ПК, 186—188; C_4H_9, $(CH_3)_2$-$CHCH_2$, 72,5, 133—137/4; ПК, 193—195; C_4H_9, $(CH_3)_2CH$-$(CH_2)_2$, 72, 139—145/3,5; ПК, 186—187; C_5H_{11}, C_2H_5, 69, 125—127/5; ПК, 187—189; C_6H_{13}, C_2H_5, 90.5, 146—147/6; ПК, 188—189; C_6H_{13}, *изо*-C_3H_7, 79,2, 134—138/3; ПК, 190—192; C_7H_{15}, C_2H_5, 78,5, 158—161/6; ПК, 182—183; C_8H_{17}, C_2H_5, 76,5, 154—158/5; ПЛ, 187—188; C_6H_5, C_2H_5, 60,2, 173—176 9; ПК, 210—212; *цикло*-C_6H_{11}, C_2H_5, 30,2, 163—165/13; ПК, 209—211; $C_2H_5OCH_2$, C_2H_5, 76,7, 115—119/3, ПК, 199—200; $CH_2{=}CHCH_2$, C_2H_5, 61,2, 135—139/7; ПК, 188—190; C_4H_9, $OR' = NH_2$, 67 т. пл. 115—117°; C_4H_9 $OR' = (CH_3)_2N$, 88; ПК 238—239 и следующие **II** (указаны R, выход %, т. кип. в °С/*мм*, производные, т. пл. в °С): C_3H_7, 73,6, 87—89/2, ПЛ, 176—178; C_4H_9, 60, 127—130/7, ПЛ,174—177; C_5H_{11}, 57,8, 125—129/4, ПЛ, 170—172; C_6H_{13}, 75, 135—140/5, ПЛ, 161—163; $CH_3CH_2OCH_2$, 78, 110—115/4; хлоргидрат, 94—96; $CH_2{=}CHCH_2$, 62,6, 105—110/4, ПЛ, 139—141. Р. Журин

51299. **О некоторых семикарбазонах и тиосемикарбазонах оснований Манниха из нитрофуральацетона. Торнетта, Аркория** (Su alcuni semicarbazoni e tiosemicarbazoni di basi di Mannich da nitro-fural-acetone, Tornetta B., Arcoria A.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 2, 50—51 (итал.)

В связи с предыдущими работами (РЖХим, 1956, 814) с целью фармакологич. испытания получены некоторые семикарбазоны (СК) и тиосемикарбазоны (ТСК) 5-алкиламино-1-(5′-нитрофурил-2′)-пентен-1-она-3 (**I**). Водно-спирт. р-р 0,01 моля хлоргидрата (ХГ) **I** и водн. р-р 0,011 моля ХГ семикрабазида нагревают на водяной бане 15 мин., получают ХГ СК **I** (даны алкиламиногруппа, выход в %, т. пл. °С (из воды)): $(CH_3)_2N$, 65, 215; C_2H_5NH, 75, 218; $(C_2H_5)_2N$, 78, 212; N-морфолино, 80, 211; пиперидино, 75, 203. Аналогично получают ХГ ТСК **I** (даны алкиламиногруппа, выход в%, т. пл. в °С (из сп.)): $(CH_3)_2N$, 75, 168; C_2H_5NH, 75, 165; $(C_2H_5)_2N$, 80, 175; пиперидино, 85, 174; морфолино, 85, 181. Л. Яновская

51300. **Реакция ацетата аммония с β-окси-α,α-диметилпропионовым альдегидом. Кавалла** (The reaction of ammonium acetate with β-hydroxy-α,α-dimethylpropaldehyde. Cavalla J. F.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4672—4673 (англ.)

Установлено, что при получении 2-циан-5-окси-4,4-диметилпентен-2-лактона из β-окси-α,α-диметилпропионового альдегида (0,3 моля) (**I**), CH_3COONH_4 (0,2 моля) и CH_3COOH (0,2 моля) (ср. Cope, J. Amer. Chem. Soc., 1941, 63, 3452) в C_6H_6 (100 *мл*) в качестве побочного продукта образуется додекагидро-3,3,6,6,9,9-гексаметил-1,4,7-триокса-9*b*-азафенален (**II**) (кипячение 3 часа), выход 71%, т. пл. 185—187° (из хлф.-сп.); перхлорат, т. пл. 250° (разл.; из сп.-эф.). Хроматографированием установлено, что **II** при кипячении с HCl (к-той) разлагается, образуя CH_2O, *изо*-C_3H_7CHO и **I**. Приведены данные ИК-спектра **II**. Ю. Розанова

51301. **Производные тиазола. IX. Синтез *бис*-(тиазолил-2)-сульфида. (2). Сава, Маэда Х. Соль, β-(4′метил-5′-тиазолил)-этилизотиомочевины. Сава, Исида** (チアツオール誘導體の研究.第9報.Bis (thiazolyl-2) sulfide 體の研究その 2. 澤芳郎，前田量三. 第10報. β-(4′Methyl-5′-thiazolyl) ethylisothiuzonium 鹽について. 澤 芳郎，石田恒子），藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 3, 301—305; 337—338 (японск.; рез. англ.)

IX. Взаимодействием 2-(2′-меркапто-4′-метилтиазолил-5′)-этанола (**I**) или этилового эфира 2-меркапто-4-метилтиазолил-5-карбоновой к-ты (**II**) с 2-(2′хлор-4′-метилтиазолил-5′)-этанолом (**III**) этиловым эфиром 2-хлор-4-метилтиазолил-5-карбоновой к-ты (**IV**) получены: *бис*-(4-метил-5-(β-оксиэтил)-тиазолил-2)-сульфид (**V**), *бис*-(4-метил-5-карбэтокситиазолил-2)-сульфид (**VI**) и 4,4′-диметил-5(β-оксиэтил)-5′-карбэтоксидитиазолил-2,2′-сульфид (**VII**). При р-ции **I** с **IV** и **III** с **II** одновременно образуются **V**, **VI** и **VII**. Нагреванием 54,4 *г* $CH_3COCHClCH_2CH_2CH_2OH$ (**VIII**) с 33,6 *г* $(NH_2)_2CS$ 1 час в 163 *мл* воды получают 2-(2′-амино-4′-метилтиазолил-5′)-этанол, который диазотированием в присутствии CuCl превращают в 27,2 *г* **III**, т. кип. 131—134/°4,5 *мм*. Аналогично из 65,5 *г* $CH_3COCHClCOOC_2H_5$ (**IX**) через 2-NH_2-аналог **IV**, т. пл. 216—217° (разл.), получают 38,9 *г* **IV**, т. кип. 116/11 *мм*, т. пл. 51°. 65,8 *г* **IX** и 54 *г* $NH_2CS_2NH_4$ в водно-спирт. р-ре дают 75,5 *г* **II**, т. пл. 150—151° (из сп.). **II** с **IV** и NH_4Cl (по 10 *г*) в 100 *мл* CS_2 при кипении (4 часа) превращаются в 17,5 *г* **VI**, т. пл. 95° (из сп.). 10 *г* **I**, 12 *г* **IV** и 10 *г* NH_4Cl в аналогичных условиях образуют 18,8 *г* **VII**, т. пл. 62° (из тетрагидрофурана- петр. эф.). При кипячении (6 час.) 3 *г* **I** и 3,6 *г* **IV** в 99%-ном спирте получают 3,8 *г* **V**, т. пл. 127—129°, 0,5 *г* этилового эфира 2-окси-4-метилтиазолил-5 карбоновой к-ты (**X**), т. кип. 177°, а также **VI** и **VII**. При кипячении (6 час.) 3 *г* **III** и 3,6 *г* **II** с 3 *г* NH_4Cl в 30 *мл* CS_3 получают 4,9 *г* **V**, 0,3 *г* **VII** и 1,1 *г* **VI**; при той же р-ции в 99%-ном спирте получают 1,2 *г* **V**, 0,1 *г* **VII**, 1,5 *г* **VI**, 1,1 *г* **III** и 1,7 *г* **II**. При нагревании 1 *г* **IV**, 10 *мл* 99%-ного спирта и 0,5 *г* конц. HCl на водяной бане (4 часа) получают 0,8 *г* **X**, т. пл. 178° (из бзл.); аналогично из 3 *г* **III** получают 1,8 *г* 2-оксианалога **I**, т. пл. 135—136° (из смеси тетрагидрофуран-петр. эф.). Л. Яхонтов

X. Взаимодействием 6,45 *г* 4-метил-5-(2-хлорэтил)-тиазола (**I**) с тиомочевиной получен хлоргидрат 2-(4′-метил-5′-тиазолил)-этилизотиомочевины (**II**), выход 84%, т. пл. 147—148°; пикрат, т. пл. 198—200°. Окислением **II** с помощью щел. H_2O_2 получен дихлоргидрат ди-2,2′-(4-метилтиазолил-5)-диэтилдисульфида, т. пл. 207—208°; дибромгидрат, т. пл. 214—215°; дипикрат, т. пл. 183—184°. **I** получен действием $SOCl_2$ на 4-метил-5-(2-оксиэтил)-тиазол, выход 78,5%, т. пл. 130—140°. Сообщ. VIII см. РЖХим, 1956, 78183. Р. Ж.

51302. **Синтез цианиновых красителей. XIV. Трехядерные триметинцианины ряда бензтиазола. Танабэ** (チヤニン色素の合成研究.第14報. Benzenethiazole核を有するトリメチン三核色素の合成．田邊 良久），金澤大學藥學部研究年報， Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Univ. Kanazawa, 1953, **3**, 10—12 (японск.)

Смесь трифенилгуанидина, $CaCO_3$ и $(CH_3CO)_2O$ нагревают 5 мин. (150°), добавляют при перемешивании 3-метилбензтиазол, C_2H_5J (**I**) и $CdCO_3$ и нагревают 10 мин. (130°), получают 1,1′-дийодистый 1,1′,1″-триэтил-9-бензтиазолилтриметинтиоцианин ($\lambda_{макс}$ 5450 А), который был получен также при нагревании (15 мин., 110—120°) смеси **I**, $CHCl_3$, $CdCO_3$ и $(CH_3CO)_2O$. Подобный краситель ($\lambda_{макс}$ 5550 А) был получен при замене $CHCl_3$ на CCl_4. Во всех случаях образовывалось большое кол-во бесцветного промежуточного продукта, 1,1′,1″-трехйодистого 1,1′,1″-триэтил-9-бензтиазолил-2,2′-(8-гидро)-триметина. Сообщение XIII см. РЖХим, 1955, 45911.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 3, 1711. J. G. Joshioka

51303. **Бензтиазолы. XI. Нитрование 6-замещенных 2-метилбензтиазолов. Мидзуно, Адати** (Ben-

zothiasoles. XI. Nitration of 6-substituted 2-methylbenzothiazoles. Mizuno Yoshihisa, Adachi Kikuo), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept. Fac. Pharmacy Univ. Kanazawa, 1953, 3, 1—7 (англ.)

Нитрование 2-метилбензтиазола (I), замещ. в положении 6 Cl- или CH_3O-группами приводит главным образом к 7-нитропроизводному и к некоторому кол-ву 5-нитропроизводного. К 6 *г* 6-хлорпроизводного I в 30 *мл* конц. H_2SO_4 добавляют 12 *мл* дымящей HNO_3 (*d* 1,54) и 12 *мл* конц. H_2SO_4 (20 мин., 10°), доводят т-ру до ~20°, выливают в ледяную воду, выход 6-хлор-7-нитропроизводного I (II) 3,28 *г* (45%), т. пл. 118—119° (из сп.). Из маточного р-ра от первой перекристаллизации получают 3 *г* в-ва, которое при хроматографировании в $CHCl_3$ на Al_2O_3 дает 0,5 *г* (12%) II, т. пл. 120—121° и 0,75% (6%) 6-хлор-5-нитропроизводного I (III), т. пл. 132°. Строение III доказано следующим образом: нитрование 1,59 *г* 5-хлорпроизводного I дало 0,69 *г* (28,3%) 5-хлор-6-нитропроизводного I (IV), т. пл. 169—170° (из сп.); из маточного р-ра выделен 1 *г* (41,4%), 5-хлор-4-нитропроизводного I (предположительно), т. пл. 159—160°; восстановление 1,3 *г* IV при помощи $SnCl_2$ в спирт. HCl привело к 1,15 *г* (100%) 6-амино-5-хлор-I (V), т. пл. 152—153° (из сп.); N_6-$COCH_3$-производное, т. пл. 206°. Аналогичное восстановление 0,13 *г* III привело к получению 0,11 *г* 5-амино-6-хлор-I (VI), т. пл. 122—124° (из сп.). 0,6 *г* VI диазотируют (0°), и р-р прибавляют к суспензии Гаттермановской меди; получают 0,31 *г* 5,6-дихлор-I (VII), т. пл. 133—134°; аналогично 0,11 *г* V дали 0,07 *г* VII. Это доказывает строение III, поскольку отличающиеся друг от друга соединения III и IV дали одно и то же соединение VII. Аналогичное нитрование 5 *г* 6-метоксипроизводного I привело к 7,5 *г* (75%) 6-метокси-7-нитропроизводного I (VIII), т. пл. 151°, маточный р-р дал 1,2 *г* неочищ. продукта, из которого при хроматографировании в $CHCl_3$ на Al_2O_3 получены 0,5 *г* 6-метокси-5-нитропроизводного I (IX), т. пл. 122—123° (из сп.). Строение VIII было доказано обработкой 0,6 *г* II в CH_3OH метилатом Na с получением 0,1 *г* VIII; строение IX было доказано аналогично обработкой III метилатом натрия. После нитрования 6-нитропроизводного I удалось выделить только исходный I.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 12, 8257, Rip G. Rice

51304. Синтез гетероциклических азотсодержащих соединений. Сообщение 100. Светочувствительные красители (16). Такахаси, Сато (含窒素現化合物の合成.第100報.感光色素について.その16.高橋酉蔵，佐藤浩一)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 2, 195—198 (японск.)

Конденсацией 2-метил-6′-хлорпиридо-(2′,3′ : 5,4)-тиазола (I), 6′-метоксианалога I (II), 6′-этоксианалога I (III) и 4-пиколина (IV) (в виде четвертичных солей) с ароматич. альдегидами, *бис*-[4-метилтиазолил-2)]-метана (V), в виде йодметилата (VI), с салициловым альдегидом (VII) и четвертичных солей I и III с дифенилформамидином (VIII) синтезированы светочувствительные красители. Смесь 0,3 *г* йодметилата I, 0,15 *г* *n*-$CH_3CONHC_6H_4CHO$ (IX) и 20 *мл* спирта кипятят 2 часа в присутствии пиперидина; получают 2-*n*-ацетаминостирил-6′-Cl-пиридо-(2′,3′ : 5,4)-тиазол (X) в виде йодметилата, выход 0,05 *г*, т. пл. 221—222° (здесь и далее с разл.). Аналогично синтезированы следующие йодметилаты аналогов X (указаны заместители в положениях 2 и 6′ и т. пл. в °C): *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$=CH, Cl, 247—248; 3-CH_3O-4-OHC_6H_3-CH=CH, Cl, 239; йодэтилаты аналогов X с CH_3O в положении 6′ (указаны заместитель в положении 2 и т. пл. в °C): *o*-ClC_6H_4CH=CH, 233—234; *n*-HOC_6H_4-CH=CH, 242; *n*-$CH_3CONHC_6H_4CH$=CH, 254—255; $(CH_3)_2NC_6H_4CH$=CH, 256; 1-$C_{10}H_7$, 233—234; йодметилаты аналогов X с C_2H_5O в положении 6′ (указаны заместитель в положении 2, т. пл. в °C): *n*-HOC_6H_4-CH=CH, 236; 3,4-$CH_2O_2C_6H_3CH$=CH, 253; *n*-$CH_3CONHC_6H_4CH$=CH, 252; *n*-$(CH_3)_2NC_6H_4CH$=CH, 253,5—254; 1-$C_{10}H_7$, 224. Нагреванием 4 *г* IV с 8 *г* йодистого бутила в трубке (10 час., 120°) получают 8 *г* йодбутилата IV. Аналогично синтезированы бромбутилат и йод-*н*-гептилат IV. Конденсацией четвертичных солей IV с эвимолекулярными кол-вами IX (нагревание в спирте в присутствии пиперидина) получены следующие галоидалкилаты 4-(*n*-ацетаминостирил)-пиридина (указаны т. пл. в °C): йодэтилат, 286—287; йодпропилат, 272—273, йодбутилат, 269—270, йодизоамилат, 277, йод-*н*-гептилат, 221—222, бромбутилат, 279—280°. Кипячением (3 часа) 0,5 *г* V с 1 *мл* CH_3J получен VI, выход 0,3 *г*, т. пл. 189—190° (из сп.). Конденсацией 0,3 *г* VI с 0,12 *г* VII получен монойодметилат 1-*o*-оксифенил-2-ди-(4,4′-метилтиазолил-2′)-этилена, т. пл. 215—216°. Смесь 8 *г* 2-меркапто-3-амино-6-этоксипиридина, 8 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 2 *г* Zn-пыли нагревают 6 час. при 160°, обрабатывают по охлаждении водой (10 мин., 60°), подщелачивают Na_2CO_3 и извлекают этилацетатом; получают III, т. пл. 55—56° (возгонка при 85—90°/2 *мм*). Конденсацией 0,9 *г* йодэтилата I с 0,55 *г* VIII (150°, 20 мин.) получают 0,35 *г* йодэтилата 2-(ω-анилиновинил)-аналога I, т. пл. 241° (из CH_3OH); из маточного р-ра выделен *бис*-(6′-хлор-3-этилпиридо-(2′,3′ : 5,4)-тиазолил-2)-триметинцианинйодид, т. пл. 277°. Аналогично из 1 *г* йодметилата III и 0,6 *г* VIII получен 2-(ω-анилиновинил)-аналог III, т. пл. 258°. Сообщ. 99 см. РЖХим, 1957, 41142. Л. Я.

51305. Реакция между O,S-диацетилтиамином и глутатионом. Мацукава, Кавасаки (O,S-Diacetylthiamine と Aniline との反應について.松川泰三，川崎式)，藥學雜誌，Якугаку дзасси, J. Pharmac, Soc. Japan, 1954, 74, № 8, 893 (японск.)

Водный р-р O,S-диацетилтиамина обрабатывают 0,1 моля глутатиона, выдерживают 6 час. (20°), продукт р-ции хроматографируют на бумаге, получают тилтиамин и S-ацетилглутатион.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 16, 9628. K. Kitsuta

51306. Изучение производных 1,3,4-тиадиазола. X. 2,5-диметил-1,3,4-тиадиазол. Ота, Кимото (1,3,4-Thiadiazole 誘導體に關する研究. 第10報. 2,5 = Dimethyl-1,3,4-thiatiazole について.大田正樹，木本宏)，藥學雜誌，Якугаку дзассu, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 1, 10—12 (японск.; рез. англ.)

Изучалась реакционная способность CH_3-групп в 2,5-диметил-1,3,4-тиадиазоле (I). При взаимодействии I с C_6H_5CHO (II), образуются 5-стирил-2-метил-1,3,4-тиадиазол (IIIа) и 2,5-дистирил-1,3,4-тиадиазол (IIIб). Если р-цию проводить с йодметилатом I (IV), то образуется лишь 2-моностирилпроизводное (V). Аналогично II реагируют *n*-нитро-, *n*-$N(CH_3)_2$-бензальдегиды или *n*-$ONC_6H_4N(CH_3)_2$ (VI). Замена II на $C_6H_5COCH_2Br$ (VII) или *n*-NO_2-VII приводит к псевдочетвертичным основаниям, из которых получить производное тиадиазолилпиррола не удалось. I, т. пл. 64°, получен из $CH_3CONHNHCOCH_3$ и P_2S_5 (1 : 2 по весу, 160° в вакууме, 1 час). Смесь I, II (0,5 *г*: 0,5 *г*), 2 *мл* спирта и немного C_2H_5ONa кипятят 2 часа и выделяют IIIа, т. пл. 223° (из CH_3COOH). IIIб получен из I и II (0,5 *г* : 1 *г*, 0,5 *г* $ZnCl_2$, 5 час., 160°), т. пл. 173° (из сп.). 0,5 *г* IV (I + избыток CH_3J, 2 часа, в запаянной трубке 80—90°), т. пл. 148° (из сп.), и 0,5 *г* II кипятят 3 часа в 10 *мл* спирта с 1 каплей $C_5H_{11}N$, выход V 0,6 *г*, т. пл. 202°. Аналогично получены: *n*-диметиламино- (т. пл. 223°) и ацетимино- (т. пл. 250°) производные V. Р-цией IV с VI получено 2-(*n*-$(CH_3)_2NC_6H_4N$=CH)-производное,

т. пл. 221° (из сп.). Спирт. р-р 3,7 *г* **I** и 6,5 *г* **VII** нагревают на водяной бане и выделяют **I**. **VII** (**VIIа**), т. пл. 193° (разл.; из сп.). 2 *г* **VIIа** в 10 *мл* воды нагревают с 1 *г* $NaHCO_3$ и выделяют 1,5 *г* соединения $C_{12}H_{14}O_2N_2S$ (**VIIIа**), т. пл. 152—153° (разл.; из бзл.); пикрат, т. пл. 172°. **VIIIа** нагревают с 10%-ной HCl, нейтрализуют $NaHCO_3$ и выделяют **VIIа**. Из 1 *г* **I** и 2,2 *г* *n*-NO_2-**VII** выделяют продукт присоединения (**VIIб**), т. пл. 196—197° (разл.). Водн. р-р 2 *г* **VIIб** и 1 *г* $NaHCO_3$ оставляют на 1 день при 0° и выделяют соединение состава $C_{12}H_{13}O_4N_3S$ (**VIIIб**), т. пл. 166° (разл.). **VIIIб** растворяют в разб. HBr, упаривают в вакууме, остаток перекристаллизовывают из сп. и выделяют **VIIб**. Сообщ. IX см. РЖХим, 1956, 43206.

И. Л.

51307. О некоторых 6-замещенных 2,3-дигидро-3-кетонафто-1,4-тиазинах с возможным антигельминтным действием. Конти, Леандри (Su alcune 2-3-diidro-3-cheto-nafto-1-4-tiazine 6-sostituite di possibile azione antielmintica. Conti L., Leandri G.), Boll. scient. Fac. chim. industr. Bologna, 1956, **14**, № 3, 60—62 (итал.)

В продолжение прошлой работы (Gazz chim. ital., 1949, 79, 53) синтезированы 6-бензоиламино-(**I**), 6-хлор-(**II**), 6 бром(**III**), 6-йод-(**IV**), 6-родан-(**V**), 6-хлормеркури-2,3-дигидро-3-кетонафто-1,4-тиазин (**VI**) и 2,3-дигидро-3-кетонафто-1,4-тиазинмышьяковая-6 к-та (**VII**), с целью испытания противогельминтного действия на *Ascaris lumbricoides* и *Fasciola epatica*. К суспензии 20 *г* 2,4-динитронафтил-1-тиогликолевой к-ты (**VIII**) в 80 *мл* конц. HCl при 80° добавляют 46 *г* стружек Sn, удаляют HCl в вакууме, обрабатывают осадок в 1550 *мл* воды H_2S, получают 2,3-дигидро-3-кето-6-аминонафто-1,4-тиазин (**IX**), выход хлоргидрата (ХГ) 65%. Смесь 25 *г* 2,4-динитро-1-хлорнафталина, 125 *мл* смеси равных частей спирта с диоксаном, 11,4 *г* тиогликолевой к-ты и 16,65 *г* $NaHCO_3$ кипятят 15 мин., удаляют р-ритель в вакууме, остаток растворяют в кипящей воде, фильтруют, 10%-ной HCl осаждают **VIII**, выход 86%. ХГ **IX** бензолируют посредством C_6H_5COCl в 30%-ном NaOH, получают **I**, выход 60%, т. пл. 282° (из CH_3COOH). ХГ **IX** диазотируют в конц. HCl при 5—10° обычным способом и разлагают диазосоединение нагреванием на водяной бане с р-ром Cu_2Cl_2 (получен как обычно из $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, NaCl в воде, стружек Cu и конц. HCl), осадок извлекают 60° спиртом, получают **II**, выход 50%, т. пл. 248° (из CH_3COOH). **IX** диазотируют в 40%-ной HBr и разлагают диазосоединение Cu по Гаттерману при ~ 100°, получают **III** (выделяют возгонкой при 2 *мм*), выход 40%, т. пл. 258° (из сп.). Аналогично после диазотирования **IX** в конц. H_2SO_4 и разложения диазосоединения KJ и Cu в присутствии H_2SO_4 получают **IV** (выделен возгонкой при 2 *мм*), выход 50%, т. пл. 260° (из сп.). Суспензию 2,3 *г* **IX** в небольшом кол-ве воды + + 1,8 *мл* H_2SO_4 диазотируют при 5—10° посредством 0,7 *г* $NaNO_2$ (20%-ный р-р), диазосоединение смешивают с 1 *г* KSCN, а затем 3 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 6 *г* $Fe_2(SO_4)_3$ и 1,4 *г* KSCN, перемешивают 1 час при 25°, оставляют на 12 час., нагревают на водяной бане 2 часа, осадок извлекают кипящим спиртом, выделяют **V**, выход 60%, т. пл. 247° (из CH_3COOH). 5 *г* ХГ **IX** в 200 *мл* воды + + 3,2 *мл* конц. HCl диазотируют при 5°, добавляют 2,8 *г* арсенита Na (20%-ный р-р), подщелачивают 10%-ным NaOH, нагревают 3 часа на водяной бане, фильтруют, подкисляют, упаривают, получают **VII**, выход 30%, т. пл. 265° (из CH_3COOH). 2 *г* **IX** диазотируют при 0° обычным путем, добавляют при 0° р-р 2,10 *г* $HgCl_2$ в 2,10 *мл* конц. HCl, перемешивают 2 часа. Осадок сушат и медленно добавляют к суспензии 1,8 *г* Cu по Гаттерману в 12 *мл* ацетона при 0°, постепенно нагревают и заканчивают разложение нагреванием в течение часа на водяной бане, р-ритель удаляют, получают **VI**, т. пл. 261° (из CH_3COOH).

Л. Яновская

51308. Исследование синтезов производных фенотиазина. II. О восстановлении 10-β-цианоэтилфенотиазинов. III. О восстановлении 10-β-цианоэтилфенотиазинов в присутствии вторичных аминов и синтезы N,N′-тетразамещенных производных пропилендиамина восстановлением производных β-цианоэтиламина. Фудзии (Phenothiazine誘導體の合成研究第2報10-β-Cyanoethylphenothiazineの還元について，第3報.10-β-Cyanoethylphenothiazineの二級アミン存在下の還元並びにβ-Cyanoethylamine誘導體の還元によるN,N′-tetra substrituted Propylenediamine誘導體の合成について. 藤井輝一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 6, 640—644; 655-648 (японск. рез. (англ.)

II. 2-хлор-10-(β-цианоэтил)-фенотиазин (**I**), т. пл. 191°, синтезированный конденсацией 2-хлорфенотиазина (**II**) с акрилонитрилом, восстанавливается над скелетным Ni (108—116°, 45 *ат*) в 2-хлор-10-(γ-аминопропил)-фенотиазин (**III**) и *бис*-(2-хлорфенотиазинил-10-пропил)-метиламин (**IV**). **III** метилирован в 2-хлор-10-(γ-диметиламинопропил)-фенотиазин (**V**), т. кип. 205—206°/2 *мм*; пикрат (ПК), т. пл. 172—173°. При восстановлении **I** в присутствии формилирующих средств образуется 2-хлор-10-γ-формамидопропилфенотиазин, т. кип. 263—265°/2 *мм*, метилированный в **V** и восстановленный $LiAlH_4$ в 2-хлор-10-γ-метиламинопропилфенотиазин, т. пл. 180—182°, превращенный взаимодействием с CH_3SO_3Na или CH_3SO_2Na в Na-соли N-метил-γ-(2-хлорфенотиазинил-10)-пропиламинометансульфоновой (т. пл. 160° (разл.)) и -метансульфиновой (т. пл. 160° (разл.)) к-т. Гоффмановское разложение йодметилата **IV** приводит к образованию **V**, выход 25%, и 2-хлор-10-аллилфенотиазина, выход 39%, т. кип. 194—196°/3 *мм*, т. пл. 74—75°, синтезированного также взаимодействием **II** с бромистым аллилом. 10-β-цианоэтилфенотиазин, т. пл. 160°, синтезированный аналогично **I** из фенотиазина, восстановлен (см. выше) в 10-γ-формамидопропилфенотиазин (**VI**), т. кип. 261°/3 *мм*, превращенный в 10-γ-диметиламинопроизводное, т. кип. 193—196°/2,5 *мм*; ПК, т. пл. 143—144°; восстановлением **VI** над $LiAlH_4$ получен 10-γ-метиламинопропилфенотиазин, выход 63%, т. кип. 188—190°/2 *мм*, т. пл. 209—210° (разл.). Синтезирован 4-хлор-10-(β-цианоэтил)-фенотиазин, т. пл. 150°.

III. При восстановлении 10 *г* 2-хлор-10-β-цианоэтилфенотиазина в 1 *л* C_6H_6 над 3 *г* скелетного Ni в присутствии 3 молей диметиламина, диэтиламина, пиперидина или морфолина, при 56—62 *ат* и т-рах 40—53°, 88—97°, 46—56° или 49—61° соответственно получены (указано в-во, выход в %, т. кип. в °С/*мм*): 10-γ-диметиламино-(199—201/2); 10-γ-диэтиламино-(19, 217/2,5; оксалат, т. пл. 196° (разл.)); 10-γ-пиперидино-(24,7, 225—228/1,5; оксалат, т. пл. 219° (разл.)) и 10-γ-морфолино-(39,7, 240/2,5; ПК, т. пл. 178—179°)-пропил-2-хлорфенотиазины, причем одновременно образуются 2-хлор-10-γ-аминопропилфенотиазин и *бис*-(2-хлорфенотиазинил-10-пропил)-амин. Конденсацией карбазола (**I**), индола (**II**), бензимидазола (**III**), 3-хлордифениламина (**IV**) N′-метилпиперазина (**V**) или N′-фенилпиперазина (**VI**) с $CH_2{=}CHCN$ получены соответствующие N-β-цианоэтилпроизводные (**I—VIа**) (здесь и далее указаны в-во, выход в %, т. пл. в °С (или т. кип. в °С/*мм*): **Iа**, 85, 155: **IIа**, 83, 164—168/2, 47—48; **IIIа**, 48, 112; **IVа**, 82, 197—202/5,5; **Vа**, 82,3, 107—111/6; ПК, т. пл. 246° (разл.)), и **VIа**, 80, 194—197/6,5, 72—74, восстановленные в описанных выше условиях в присутствии $NH(CH_3)_2$ в N-γ-диметиламинопропилпроизводные (**I—VIб**) и N-γ-аминопропилпроизводные (**I—VIв**): **Iб**, 53, 176—181/1; ПК, 182—183; **IIб** 30,3, 171—173/1,2; ПК 128—129; **IIIб**, 33, 142—145/3; ПК, 191—192;

IVб, 22,6, 174—176/3; ПК, 128—130; **Vб,** 38,6, 78—82/2,5; дибромэтилат, т. пл. 258° (разл.); **VIб,** 21, 181—184/9; дипикрат, т. пл. 208°; **Iв,** 22,2, 213—215/1; формильное производное (ФП), т. пл. 127—128°; **IIв,** 35, 161—163/5; ПК, 166—167,5; **IIIв,** 29; ФП, т. кип. 274—284°/3 *мм*; ПК, 155; **IVв,** 51, 181—184/3; ПК, 172—173; **Vв,** 34,5, 90—93/7; трипикрат, т. пл. 253° (разл.), и **VIв,** 47,5, 178—183,6; трипикрат, 152—153. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 41165. Д. Витковский

51309. Металлорганические соединения в органической химии. М а к - Г у к и н (Organometallic compounds in organic chemistry. M c G o o k i n A.), Industr. Chemist, 1957, **33,** № 383, 15—20 (англ.)

Обзор общего характера. Я. Комиссаров

51310. Реакция ароматических литийорганических соединений с арилселеноцианатами. Новый синтез несимметричных диарилселенидов. Г р и н б е р г, Г у л д, Б е р л а н т (The reaction of aryllithium compounds with aryl selenocyanates. A new synthesis of unsymmetric diaryl selenides. G r e e n b e r g B e r n a r d, G o u l d E d w i n S., B u r l a n t W m.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78,** № 16, 4028—4029 (англ.)

Получены $RC_6H_4SeC_6H_4R'$ (**I**) из эквивалентных кол-в RC_6H_4SeCN (**II**) и $R'C_6H_4Li$ (**III**) или $R'C_6H_4MgBr$ в условиях р-ции Гриньяра (15 час. ~ 20°). Побочно образующиеся $(RC_6H_4)_2Se_2$ удаляют кипячением 1 час неочищ. **I** с 10%-ным р-ром NaOH в CH_3OH и Zn-пылью. Р-ция носит общий характер и осложняется лишь если **I** за счет R может реагировать с **III** (напр., если $R = NO_2$). При синтезе **I** ($R' = 4\text{-}C_6H_5$) кипятят 1 час C_4H_9Li и *n*-$C_6H_5C_6H_4Br$ в эфире, а затем прибавляют **II** и через ~ 12 час. после обычной обработки выделяют **I.** Получены следующие **I** (приведены R, R', выход в %, т. кип. в °C/1 *мм*, т. пл. в °C (испр.), т. пл. полученных из **I** дихлоридов и дибромидов в °C): *o*-C_6H_5, H, 82, 180—185, —, 160 (разл.), —; *n*-Cl, H, 68, 145—150, —, 144—145, —; *n*-Br, H, 70, 158—161, 32, 155—156, —; *м*-Cl, H, 65, 145—150, —, 107—109, —; *n*-CH_3O, H, 86, 120—124, 45—46, —, 125; β-C_4H_4, H (RC_6H_4 = β-нафтил), 61, 142—147, —, 149—150, —; *м*-CH_3, *n*-CH_3, 75, 129—134, —, 143—144, —; *o*-C_6H_5, *n*-CH_3, 77, —, 79—80, 160 (разл.), —; *n*-Cl, *n*-CH_3, 68, —, 72—73, —, 120—122; *м*-Cl, *n*-CH_3, 66, 160—162/1—2, —, 182—183, —; *n*-Br, *n*-CH_3 75, —, 80—81, 170, 145—146, *n*-CH_3O, *n*-CH_3, 88, 150—153, —, 144—146, —; β-C_4H_4, *n*-CH_3, 64, —, 112—113, —, 114—116; H, *n*-C_6H_5, 60, —, 69—70, 200—201, 161—162; *n*-CH_3, *n*-C_6H_5, 66, 102—103, 151—152, 146—148; *n*-C_6H_5, *n*-C_6H_5, 58, —, 98—100, 160 (разл.), —; *n*-Cl, *n*-C_6H_5, 59, —, 117, 170, —; *n*-Br, *n*-C_6H_5, 62, —, 126—128, 171—174; *n*-CH_3O, *n*-C_6H_5, 70, —, 110—112, 166, —; β-C_4H_4, *n*-C_6H_5, 57, 120, 168—170, —; *м*-Cl, *n*-C_6H_6, 56, —, 42—44, 163—165, —; *n*-Br, *м*-CH_3, 69, —, 64—66, 126—127, —; *n*-CH_3O, *м*-CH_3, 80, 147—150, —, 117—118, —; *n*-Cl, *м*-CH_3, 63, 150—155/1—2, —, 102, —; β-C_4H_4, *м*-CH_3, 59, —, 45—50, —, 108—111; *o*-C_6H_5, *м*-CH_3, 71, 172—182, —, 160 (разл.), —; *м*-Cl, *м*-CH_3, 66, 146--153, —, 117—118, H; *м*-CH_3, 78, 100—102, —, 110—111, —; H, *n*-CH_3, 73, 100, —, 126—127, 137—138, *м*-CH_3, *n*-C_6H_5, 61, —, 94—96, —, 149—150; *м*-Cl, *n*-Br, 67, —, 59—60, 157—158, —; β-C_4H_4, *n*-Br, 63, —, 118—120, 164—165, —; *o*-C_6H_5, *n*-Br, 71, 168—170/ < 1, —, 160 (разл.), —; *n*-CH_3O, *n*-Br, 77, —, 69—70, 146—147, —; *o*-C_6H_5, *n*-Cl, 69, 156—166/ < 1, —, 160 (разл.), —; *м*-Cl, *n*-Cl, 61, 138—142/ < 1, —, 152—153, —; β-C_4H_4, *n*-Cl, 59, —, 115—116, —, 125—127; *n*-CH_3O, *n*-Cl, 76, 145—147/ < 1, —, 151—152, —; *n*-Br, *n*-Cl, 72, —, 103—104, 193, —. Дигалоидопроизводные **I** (R = *o*-C_6H_5) неустойчивы и при нагревании циклизуются в соли селенония (замещ. 9-селенафлуорена). В эфирный р-р 2,5 *г* фенил-о-бифенилилселенида пропускают 10—15 мин. при 5° Cl_2, осадок нагревают до 170°, затем растворяют в кипящей воде, горячий р-р обрабатывают толуолом, отделяют водн. слой и обрабатывают теплой конц. HCl, при охлаждении получают хлористый дифениленфенилселенонии, выход 95%, т. пл. 252—254° (разл.). Аналогично получены другие селенониевые соли (указан заместитель в бензольном ядре и т. пл. °C (разл.)): *n*-CH_3, 252—254; *м*-CH_3, 250—252; *n*-Br, 252—253; *n*-Cl, 252—254, *n*-C_6H_5, 252—254. Ф. Величко

51311. Синтез и свойства димеркаптопроизводных алкансульфокислот. 2. Циклические тиоарсениты из 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия (унитиола). П е т р у н ь к и н В. Е., Укр. хим. ж., 1956, **22,** № 5, 608—611

С целью биологич. исследований по сравнению с дитиолами взаимодействием в водн. среде при 50—60° эквимолярных кол-в унитиола (**I**) с β-хлорвиниларсиноксидом, фенилдихлорарсином, соварсеном и осарсолом синтезированы тиоарсениты $SAsRSCH_2CHCH_2SO_3Na$, где R соответственно ClCH=CH (**II**), C_6H_5 (**III**), 3,4-$C_6H_3(NH_2)OH$ (**IV**) и 3,4-$C_6H_3(NHCOCH_3)OH$ (**V**). В водн. р-ре с Na_3AsO_3 и $Bi(NO_3)_3$ на холоду, а с As_2S_3 и Sb_2S_3 при нагревании **I** образует циклич. соединения: $SCH(CH_2SO_3Na)CH_2SXSCH_2CH(CH_2SO_3Na)SXS$-$CH_2CH(CH_2SO_3Na)S$, где X = As, (**VI**), Sb (**VII**) или Bi (**VIII**). Перечисляются полученное в-во, кол-во взятого в р-цию **I** в *г*, выход в *г*, т. разл. в °C, т. пл. S-бензилтиурониевой соли): **II,** 1,1, 0,75, 218—225, 110—112; **III,** 1,2, 1,5, 215—218, 166—167; **IV,** в виде к-ты (**IX**), 4, 2,3, 224—227, —; **IV,** 2 *г* **IX,** 1,5, 185, —; **V,** 1, 0,35, 224, —; **VI,** 1,9, 1,9 (из Na_3AsO_3),, 254—257, —; **VII,** 0,5, 0,42, 240, —; **VIII,** 0,7, 1,1, 224, —. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 48011. Ф. Величко

51312. Синтез и свойства димеркаптопроизводных алкансульфокислот. 3. S-металлопроизводные 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия (унитиола). П е т р у н ь к и н В. Е., Укр. хим. ж., 1956, **22,** № 6, 787—790

Получены и охарактеризованы в виде S-бензилтиурониевых солей (БТС). Na-соли 2,3-металлодимеркаптопропансульфокислот $SMeSCH_2CHCH_2SO_3Na$ (**I**), где Me = Zn (**Ia**), Cd (**Iб**), Hg (**Iв**), Pb (**Iг**), Co (**Iд**), Ni (**Ie**) или Cu_2 (**Iж**); из унитиола (**II**) и **Ia** получена комплексная соль (**III**).

$$\left[\begin{array}{ccccc} O_3SCH_2CH-S & & & & S-CHCH_2SO_3 \\ | & \diagdown & & \diagup & | \\ & & Zn & & \\ | & \diagup & & \diagdown & | \\ CH_2-S & & & & S-CH_2 \end{array}\right] Na_4 \quad \mathbf{III}$$

Подобные соли, вероятно, играют роль в процессе детоксикации при применении **II** в качестве антидотного препарата. 5 ммолей **II** в 5—10 *мл* воды встряхивают с 5 ммолями ZnO, HgO, PbO, $NiCO_3$ или $Co(OH)_2$, или к р-ру **II** приливают р-р 5 ммолей ацетатов Ni или Cd, к полученному р-ру приливают 10 *мл* спирта и отделяют с выходом 63—95% (указано в-во, т. разл. в °C): **Ia,** 285—300; **Iб** 254—256; **Iв,** 220; **Iг,** 210, **Iд,** > 360; **Ie** > 360. Встряхивают р-р 1,14 *г* **II** в 30 *мл* воды и 5 ммолей Cu_2Cl_3, приливают по каплям 0,4 *г* NaOH в 5 *мл* воды, затем 50 *мл* спирта и отделяют **Iж,** выход 88%, т. разл. 221—225°. 0,2—0,3 *г* **Ia—ж** в 10 *мл* воды приливают к 0,2 *г* S-бензилтиуронийхлорида в 10 *мл* воды и через 10—20 мин. отделяют с выходом 55—90% БТС (указано в-во, т. пл. в °C): **Ia,** 164; **Iб,** 185; **Iв,** 150 (разл.); **Iг,** 152; **Iд,** 186—188; **Ie** 215 (разл.); **Iж** 160 (разл.). К 1 ммолю **II** и 1 ммолю **Ia** в 1,5 *мл* воды добавляют 2 ммоля $NaHCO_3$, затем 5 *мл* спирта, нижний слой жидкости растирают с 5 *мл* спирта, добавляют 0,5 *мл* CH_3OH и получают **III,** выход 85%, т. разл. 227—235°. Д. Витковский

51313. Синтез и свойства димеркаптопроизводных алкансульфокислот. 4. 2-(β,γ-димеркаптопропилмеркапто)-этан- и 3-(β,γ-димеркаптопропилмеркапто)-пропансульфонаты натрия. Петрунькин В. Е., Лысенко Н. М., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 6, 791—795

Конденсацией S-(β-сульфоэтил)-(I) или S-(γ-сульфопропил)-(II)-изотиомочевины с бромистым аллилом (III) в присутствии NaOH получены Na-соли 2-аллилмеркаптоэтан-(IV) и 3-аллилмеркаптопропан-(V)-сульфокислот, бромированные в Na-соли 2-(β,γ-дибромпропилмеркапто)-этан-(VI) и 3-(β,γ-дибромпропилмеркапто)-пропан (VII)-сульфокислот, из которых нагреванием с водно-спирт. р-ром KSH получены сульфонаты K, превращенные в Na-соли 2-(β,γ-димеркаптопропилмеркапто)-этан-(VIII) и 3-(β,γ-димеркаптопропилмеркапто)-пропан-(IX)-сульфокислот, характеризованные в виде S-бензилтиурониевых солей (БТС) 2-(β,γ-свинецдимеркаптопропилмеркапто)-этан-(X) и 3-(β,γ-свинецдимеркаптопропилмеркапто)-пропан-(XI)-сульфокислот. Взаимодействием I с CH_3J, C_2H_5Br, C_3H_7Br или C_4H_9Br синтезированы Na-соли 2-алкилмеркаптоэтансульфокислот (где алкил = CH_3 (XIIа), C_2H_5 (XIIб), *н*-C_3H_7 (XIIв), *изо*-C_3H_7 (XIIг), C_4H_9 (XIIд)), охарактеризованные в виде БТС. Строение IV подтверждено встречными синтезами из S-аллилтиурониибромида (XIII) и 2-бромэтансульфоната Na (XIV) или из III и 2-меркаптоэтансульфоната Na (XV). 0,1 моля XIV или 3-хлорпропансульфоната-Na и 0,1 моля тиомочевины в 40 *мл* воды кипятят 3 часа и получают I, выход 94%, т. пл. 269—270° (разл.; из воды), или II, выход 66%, т. пл. 243—244° (разл.; из воды). К 69,5 *г* I или эквивалентного кол-ва II и 45 *г* III в 80 *мл* воды постепенно добавляют р-р 30,9 *г* NaOH в 30 *мл* воды, оставляют на 30 мин., охлаждают и отделяют IV, выход 90%; БТС, т. пл. 121°, или V, выход 70%, т. пл. 234—235° (разл.); БТС, т. пл. 105—106°. Аналогично, но при кипячении 5—6 час. получают с 30%-ными выходами (указаны в-во, т. пл. БТС, в °С): XIIа, 111; XIIб, 102; XIIв, 116—117; XIIг, 115; XIIд, 110. К 0,01 моля XV и 0,01 моля III приливают по каплям 0,01 моля NaOH в 2 *мл* воды и через 1 час при 0° отделяют IV, выход 82%. К р-ру 1 *г* XIII в 2 *мл* воды добавляют 4,05 *г* XIV, приливают 0,4 *г* NaOH в 2 *мл* воды, оставляют на 48 час. и отделяют IV. К 11,1 *г* IV в 50 *мл* CH_3COOH постепенно приливают при 0° р-р 8 *г* Br_2 в 5 *мл* CH_3COOH, оставляют на 1 час при 0° и получают VI, выход 16 *г*, т. пл. 171—175° (разл.; из сп.). 7,3 *г* V в 40 *мл* $CHCl_3$ бромируют при 0° 5,1 *г* Br_2 в 5 *мл* $CHCl_3$ и получают VII, выход 87%, т. пл. 134 (разл.). К р-ру 5,1 *г* KSH в 21 *мл* спирта приливают 11,6 *г* VI в 42 *мл* 50%-ного спирта, нагревают 1 час при 55—60°, разбавляют водой, подкисляют CH_3COOH, отдувают H_2S током CO_2 и полученный р-р приливают к 9,5 *г* $(CH_3COO)_2Pb$ в 10 *мл* воды; в суспензию 9,85 *г* продукта в 25 *мл* спирта пропускают H_2S, фильтруют, осадок смешивают с 15 *мл* спирта и вновь разлагают H_2S, р-р нагревают в вакууме при 40°, приливают 0,42 *г* NaOH в 0,6 *мл* воды и получают VIII, выход 2,72 *г*. Аналогично получают IX, выход 36%. 0,6 *г* VIII или IX в 10 *мл* воды встряхивают 10 мин. с 0,6 *г* PbO в 10 *мл* воды, нагревают до 40°, фильтруют, разбавляют спиртом, 0,3 *г* продукта растворяют в 15 *мл* воды, смешивают с р-ром 0,25 *г* S-бензилтиуронийхлорида в 15 *мл* воды и отделяют X, выход 0,3 *г*, т. пл. 134° (разл.), или XI, т. пл. 128—130° (разл.). Д. Витковский

51314. Присоединение меркаптанов к винилсиланам. Оверберґер, Малвани, Берингер (Addition of mercaptans to vinyl silanes. **Overberger C. G., Mulvaney J. E., Beringer F. Marshall**), J. Organ. Chem., 1956, 21, №11, 1311-1312 (англ.)

C_6H_5SH и $C_6H_5CH_2SH$ (I) присоединяются к винилсиланам $CH_2{=}CHSi(OC_2H_5)_n(CH_3)_{3-n}$ (II), где $n = 1$, 2, 3 с образованием $RSCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_n(CH_3)_{3-n}$ (IIIа — б) (а $R = C_6H_5$, б $R = C_6H_5CH_2$). При нагревании смеси 0,5 моля I и 0,5 моля II ($n = 3$) (100—120°, 4 часа) образуется IIIб, выход 34%, т. кип. 125—126°/0,3—0,4 *мм*. Аналогично синтезированы следующие в-ва (перечисляются т-ра р-ции в °С, продолжительность р-ции в час., выход в %, т. кип. в °С/*мм*): IIIа ($n = 3$), 80—100, 6, 75, 130/0,8; IIIб ($n = 2$) 110—130,8, 36, 114/0,2; IIIб ($n = 1$), 125—130, 10, 26, 107/0,5. Описан синтез $(CH_2{=}CH)(C_2H_5)SiCl_2$ (IV) и $(CH_2{=}CH)(C_2H_5)Si(OC_2H_5)_2$ (V). Р-р 1,94 моля C_2H_5MgBr в 450 *мл* эфира прибавляют при 10—20° к р-ру 1,54 моля $CH_2{=}CHSiCl_3$ в 250 *мл* эфира, выход IV 40%, т. кип. 122—124°. V получают из 0,258 моля IV, 0,57 моля C_5H_5N и 1,03 моля абс. C_2H_5OH, выход 29%, т. кип. 48,5—51,5°/2 *мм*. Г. М.

51315. К вопросу о взаимодействии четырехфтористого кремния с бензилмагнийхлоридом. Медокс Г. В., Сошественская Е. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 12, 3310—3312

Установлен ступенчатый характер р-ции $C_6H_5CH_2MgCl$ (I) с SiF_4, при 0° снижаются выходы $(C_6H_5CH_2)_4Si$ (II) и $(C_6H_5CH_2)_3SiF$ (III) и образуется $(C_6H_5CH_2)_2SiF_2$ (IV). В р-р I из 56,9 *г* $C_6H_5CH_2Cl$, 11 *г* Mg и 210 *мл* эф.) пропускают 42 мин. при 0° SiF_4 (из 24 *г* Na_2SiF_6, 12 *г* стеклянного порошка и 30 *мл* конц. H_2SO_4), через 21 час смесь разлагают 55 *мл* 8%-ной HCl и из эфирного слоя выделяют III, выход 21,7%, т. пл. 79° (из сп.), следы (0,11 *г*) II и 7,76 *г* IV, т. кип. 289—291°/657 *мм*. При взаимодействии I (из 2,53 *г* $C_6H_5CH_2Cl$) с 3,2 *г* III (20°, 5 суток) или при нагревании 1 час до 180—185° получен II с выходами 90 и 96,9% соответственно, т. пл. 127,5° (из сп.). При пропускании в эфирный р-р 3,2 *г* II (0°, 1 час) SiF_4 р-ции не происходит. Г. Моцарев

51316. Катализируемые основаниями реакции отщепления от трифенилсиланкарбоновой кислоты и ее производных. Брук, Гилман (Base-catalyzed elimination reactions of triphenylsilanecarboxylic acid and its derivatives. **Brook A. G., Gilman Henry**), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 8, 2322—2325 (англ.)

Карбоксилированием $(C_6H_5)_3SiK$ (I) получена $(C_6H_5)_3SiCOOH$ (II), из которой в присутствии оснований легко отщепляется CO и образуется $(C_6H_5)_3SiOH$ (III). При действии CH_2N_2 на II образуется $(C_6H_5)_3SiCOOCH_3$ (IV), из которой при р-ции с NaOH, CH_3ONa или C_2H_5ONa отщепляется CO и получается соответственно III, $(C_6H_5)_3SiOCH_3$ (V) или $(C_6H_5)_3SiOC_2H_5$ (VI). Восстановление IV ведет к $(C_6H_5)_3SiCH_2OH$ (VII). I из 20 *г* $(C_6H_5)_3SiSi(C_6H_5)_3$ вводят в эфирный р-р CO_2, прибавляют 100 *мл* ледяной воды, водн. слой подкисляют разб. HCl до pH 4, выход неочищ. II 87% т. пл. 183—184° (осаждение петр. эф. р-ра II в C_6H_6) К 1 *г* II в 15 *мл* абс. спирта прибавляют 2 капли 10%-ного NaOH, выделено 8% $(C_6H_5)_3SiOSi(C_6H_5)_3$ (VIII) и 90% III, т. пл. 149—150°; образование VIII объясняется дегидратацией III под действием NaOH, так как если реакционную смесь вылить в воду и нейтрализовать выход III 90% и VIII не образуется. К 0,2 *г* IV (т. пл. 107—109° (из петр. эф.)) в 5 *мл* CH_3OH прибавляют р-р CH_3ONa (из 0,1 *г* Na), выход I 82%, т. кип. 166—168°/1,3 *мм*, т. пл. 53,5—54,5° (из петр. эф.). Строение V подтверждено синтезом из $(C_6H_5)_3SiCl$ и CH_3OH. Подобно V получен VI, выход 73%, т. пл. 59—61°. Смесь 1,2 *г* IV в 26 *мл* эфира и 0,12 *г* $LiAlH_4$ перемешивают 3,5 часа, выход VII 69%, т. пл. 109—111° (из петр. эф.). Я. Комиссаров

51317. О некоторых *м*-бифенилилзамещенных соединениях кремния. Гилман, Лихтенуолтер (Some *m*-biphenylyl-substituted silicon compounds. Gilman Henry, Lichtenwalter Glen), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1307—1309 (англ.)

Синтезированы $(м\text{-}C_6H_5C_6H_4)_{4-n}SiR_n$ (I) взаимодействием хлорсиланов с *м*-бифенилиллитием (II). К суспензии 0,197 моля Li в 50 *мл* эфира постепенно прибавляют 0,086 моля *м*-$BrC_6H_4C_6H_5$ в 300 *мл* эфира, смесь кипятят 3 часа, выход II 75—80%. К эфир. р-ру 0,05 моля II добавляют 0,01 моля $SiCl_4$, смесь кипятят 24 часа, прибавляют C_6H_6 и после отгонки эфира смесь кипятят еще 3 часа при 50°, после обычной обработки выделен I ($n = 0$), выход 45,3%, т. пл. 137—137,5° (из бзл.-этилацетата). Аналогично синтезированы другие I (перечисляются R, значение *n*, выход в %, т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, и для жидких в-в $n^{20}D$ и d_4^{20}): C_6H_5, 1, 68, 285—295/0,001, —, —; C_6H_5, 2, 56, 134,5—135 (из этилацетата); C_6H_5, 3, 62, 128—129 (из этилацетата); *н*-$C_{18}H_{37}$, 1, 65, 300—310/0,0005, 1,5948, 1,030; *н*-$C_{12}H_{25}$, 1, 78, 310—315/0,01, —, —; CH_3, 3, 75, 170—172/20, 1,5684, 0,990. Кроме того, синтезированы в-ва (те же показатели): $(м\text{-}C_6H_5C_6H_4)_3SiOSi(C_6H_4C_6H_5)_3$, 50, 219,5—220 (из бзл.); $мм'\text{-}(CH_3)_3SiC_6H_4C_6H_4Si(CH_3)_3$ (III), 72, 103—104/0,005, 1,5480, 0,950. III получен взаимодействием *м,м'*-дилитийбифенила с $(CH_3)_3SiCl$. Г. Моцарев

51318. Применение неорганических солей олова в органической химии. Сенешаль (Application des sels minéraux de l'étain en chimie organique. Sénéchal P.), Chimie et industrie, 1956, 76, № 6, 1299—1304 (франц.)

Обзорная статья, в которой освещается роль $SnCl_4$ как исходного продукта для синтеза органич. соединений Sn и их практич. применение. Я. Комиссаров

51319. Новый метод синтеза свинцовоорганических соединений класса $ArPbX_3$. Панов Е. М., Лодочникова В. И., Кочешков К. А., Докл. АН СССР, 1956, 111, № 5, 1042—1044

Труднодоступные соединения $ArPb(OCOR)_3$ (I) получены с хорошими выходами взаимодействием Ar_2Hg с $Pb(OCOCR)_4$. К р-ру 1,7 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$, смоченного лед. CH_3COOH, в 12 *мл* сухого $CHCl_3$ прибавляют при перемешивании 1,17 *г* $(C_6H_5)_2Hg$ в 10 *мл* $CHCl_3$. После исчезновения в реакционной смеси Pb^{4+} (проба с водой) из охлажд. р-ра прибавлением спирт. HCl осаждают C_6H_5HgCl (выход 84,5%), удаляют р-ритель из фильтрата в вакууме при 20° и перекристаллизовывают остаток из этилацетата. Получают с колич. выходом $C_6H_5Pb(OCOCH_3)_3$, т. пл. 100—101°. Аналогично получены следующие I (даны Ar, R, выход в %, т. пл. в °С): C_6H_5, *изо*-C_3H_7, 50, 77—78; *n*-$CH_3C_6H_4$, CH_3, 66,5, 87. Ф. Величко

51320. Приоритет синтеза тетрабензилсвинца. Бер, Цохе (Zur Priorität der Darstellung des Bleitetrabenzyls. Bähr Gerhard, Zoche Günter), Chem. Ber., 1957, 90, № 3, 454 (нем.)

В связи с синтезом тетрабензилсвинца (I) (РЖХим, 1956, 3948) отмечается, что, как стало известно авторам, получение и свойства I описаны в диссертации (Schlöttig O., 1927 г., Берлин, руководитель E. Krause). Я. Комиссаров

51321. К расщеплению эфиров фосфорной кислоты кремневой кислотой. Шварц, Шёллер (Zum Abbau von Phosphorsäure-estern durch Kieselsäure. Schwarz R., Schoeller K.), Angew. Chem., 1957, 69, № 3, 93 (нем.)

В связи с исследованием силикоза (РЖХим, 1957, 34478), установлено на модели р-ии $(CH_3)_2POOCH_3$ с $(C_3H_7)_3SiOH$ (I), что происходит не переэтерификация, а образование $CH_3P(O)OSi(C_3H_7)_3$ (II) (т. кип. 127°/5 *мм*) и CH_3OH. II легко гидролизуется с образованием $(CH_3)_3P(O)OH$ и I, который играет таким образом как бы роль катализатора. Высказано предположение, что и $Si(OH)_4$ подобно I может ускорять дефосфорилирование. Я. Комиссаров

51322. Арилдиэтилентриамиды фосфорной кислоты. I. Корнев К. А., Проценко Л. Д., Укр. хим. ж., 1956, 22, № 6, 782—783

Синтезированы N-арил-N',N',N'',N''-диэтилентриамиды фосфорной к-ты (I) взаимодействием $ArNHPOCl_2$ с этиленимином (II) в присутствии триэтиламина (III). К 0,04 моля $C_6H_5NHPOCl_2$ в 200 *мл* C_6H_6 прибавлен р-р 0,11 моля II и 0,06 моля III в 20 *мл* C_6H_6, перемешивают 3 часа при 20—25°, получен N-фенил-N',N',N'',N''-диэтилентриамид фосфорной к-ты, выход 78,2%, т. пл. 141—143° (из бзл.). Аналогично получены следующие I (указаны арил, выход в %, т. пл. в °С (р-ритель); *n*-толил, 95,4, 132—134 (бзл.); *n*-хлорфенил, 65,3, 171—172 (бзл.); 2,4-дихлорфенил, 66,6, 156—158 (ацетон); 2,4,6-трихлорфенил, 65, 161—163 (бзл.); *n*-нитрофенил, 72,3, 168—170 (ацетон). А. Грапов

51323. О действии щелочных металлов на арилированные оксиды. Хейн, Хеккер (Zur Einwirkung von Alkalimetallen auf arylierte Oxyde. Hein Fr., Hecker H.), Z. Naturforsch., 1956, 11b, № 11, 677—678 (нем.)

В развитие работы (РЖХим, 1953, 8503) показано, что при наличии даже одной арильной группы в фосфиноксидах они образуют устойчивые окрашенные продукты присоединения (ПП) с щел. металлами. Получены ПП в тетрагидрофуране при -20° из $(C_6H_5C_6H_4)_2SO_2$ и K, $(C_6H_5)_2SO$ и Na, $(C_6H_5)_2SeO$ и $(C_6H_5)_2SeO_2$ и K, а также из $(Ar_2SiO)_x$ $(Ar_2SnO)_x$, $(Ar_2PbO)_x$, $(ArBO)_y$, C_6M_5AsO, $(C_6H_5)_3AsO$, C_6H_5SbO, $(C_6H_5)_3SbO$ и $(C_6H_5)_3PS$. С. Иоффе

51324. Исследование фосфорорганических соединений. I. Получение алкилхлорфтортиофосфатов и диалкилфтортиофосфатов из дихлортиофторфосфата. Ола, Освальд (Untersuchung organischer Phosphorverbindungen. I. Darstellung von Alkyl-chlor-fluor-thiophosphaten und Dialkyl-fluor-thiophosphaten aus Phosphor-thio-dichlorid-fluorid. Oláh Georg, Oswald Alexius), Liebigs Ann. Chem., 1957, 602, № 1—3, 118—122 (нем.)

Действием $PSCl_2F$ (I) на спирты получены ROPSClF (II), из I и RONa получены $(RO_2)PSF$ (III), из II и R'ONa получены (RO)(R'O)PSF, которые обладают антимикотич. и инсектицидным действием. Нагревают 2 моля $PSCl_3$ (IV) с 3 *мл* $SbCl_5$ до 70° при 200 *мм*, добавляют в течение 3 час. 0,66 моля SbF_3 и нагревают еще 30 мин., выход I 53%. При нагревании без вакуума 0,33 моля SbF_3 и 1 моля IV при 60° и добавке 5 *мл* $SbCl_5$, выход I 44,5%. Из 1 моля IV и 0,33 моля SbF_3 при 60—80° выход I 53%, т. кип. 64—65°, и $PSClF_2$, выход 9,5%, т. кип. 5—6°. Добавляют при 0° к 0,1 моля I за 2 часа 0,11 моля CH_3OH, через 12 час. выход II ($R = CH_3$) 55%, т. кип. 37°/50 *мм*, $n^{20,5}D$ 1,4429; аналогично получены II ($R = C_2H_5$) (IIa) (при 25°), выход 63%, т. кип. 50—51°/50 *мм*, $n^{27}D$ 1,4390. II (R = *изо*-C_3H_7) (IIб) (при 30—45°), выход 59%, т. кип. 64—65°/80 *мм*, $n^{20}D$ 1,4363. К 0,1 моля I, охлажд. сухим льдом, добавляют р-р CH_3ONa (из 0,2 моля Na и 80 *мл* CH_3OH), через 30 мин. (~20°) выделяют III ($R = CH_3$), выход 69%, $n^{20}D$ 1,4528; III (R = *изо*-C_3H_7), выход 75%, т. кип. 88—89°/10 *мм*; III ($R = C_2H_5$), выход 87%, т. кип. 79—81°/10 *мм*. Этот же продукт с выходом 65% получен из 0,05 моля IIa в 10 *мл* спирта и 0,05 моля NaOH в 5 *мл* воды и 20 *мл* спирта. К 0,1 моля IIa в 40 *мл* $CHCl_3$ добавляют р-р 0,1 моля CH_3ONa

в CH_3OH, выход $(C_2H_5O)(CH_3O)PSF$ 85%, т. кип. 32°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4250. Из **IIб** и CH_3ONa получен (*изо*-C_3H_7O)$(CH_3O)PSF$, выход 88%, т. кип. 34—35°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4225. Из 0,1 моля **IIб** в 20 *мл* спирта и 0,1 моля NaOH в водн. спирте получен (*изо*-C_3H_7O)-$(C_2H_5O)PSF$, выход 89%, т. кип. 37—38°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,4237. С. Иоффе

51325. Исследование фосфорорганических соединений. II. Получение аминохлорфтортиофосфатов, алкиловых эфиров аминофтортиофосфорной кислоты и диаминофтортиофосфатов. Ола, Освальд, Млинко (Untersuchung organischer Phosphorverbindungen II. Darstellung von Amino-chlor-fluor-thiophosphaten, Amino-fluor-thiophosphorsäure-alkylestern und Diamino-fluor-thiophosphaten. Oláh Georg, Oswald Alexius, Mlinko Alexander), Liebigs Ann. Chem., 1957, **602**, № 1—3, 123—126 (нем.)

Реакцией $PSCl_2F$ (**I**) с 2 молями R_2NH получены $R_2NPSClF$ (**II**), с 4 молями RNH_2 получены $(RNH)_2PSF$ (**III**). Из **II** и R'ONa получены $R_2NP(S)F(OR')$ (**IV**). Из ROPSClF (**V**) и R_2NH также образуется **IV**. Полученные **II** и **IV** обладают сильным инсектицидным действием. Добавляют к 0,1 моля охлажд. **I** в 150 *мл* C_6H_6 0,2 моля $(C_2H_5)_2NH$ в 30 *г* C_6H_6, выделен $(C_2H_5)_2N$-P(S)ClF (**IIa**) (здесь и далее указан выход в %, т. кип. в °С/*мм* и $n^{20}D$): 72, 60—61/12, 1,4769; $C_4H_9NHP(S)ClF$ (**VI**), 69, 81—83/10; 1,4737; $C_6H_{11}NHP$-(S)ClF, 79, 95—97/8, 1,5148. К 0,1 моля охлажд. **VI** в 50 *мл* CCl_4 добавляют 0.1 моля CH_3ONa в CH_3OH; выделен $C_4H_9NHP(S)F(OCH)_3$, 82, 91—93/10, 1,4660. К 0,05 моля **IIa** в $CHCl_3$ добавляют 0,05 моля C_2H_5ONa в спирте, получен **IV** (R = R' = C_2H_5), 89, 70—71/10, 1,4548. Тот же продукт с выходом 94% получен из 0,1 моля **V** (R = C_2H_5) в 100 *мл* толуола и 0,2 моля $(C_2H_5)_2NH$ в 30 *мл* толуола. Из **V** (R = C_5H_2) и $C_6H_{11}NH_2$ (**VII**) получен $C_6H_{11}NHP(S)(OC_2H_5)F$, 81, 125—127/12, 1,4878. Из **V** (R = *изо*-C_3H_7) и $(C_2H_5)_2NH$ получают $(C_2H_5)_2NP(S)FOC_3H_7$-*изо*, 87, 60—61/8, 1,4482. При действии на 0,05 моля **V** (R = C_2H_5) в 30 *мл* охлажд. ацетона 20%-ного водн. р-ра 4,5 *г* $(CH_3)_2NH$ после обычной обработки получен $(CH_3)_2NP(S)$-$(OC_2H_5)F$, 66, 41—42/6, 1,4478. Из 0,05 моля **I** в C_6H_6 и 0,2 моля **VII** получен $(C_6H_{11}NH)_2P(S)F$, 96, —, —, т. пл. 97°. Из 0.05 моля **I** и 0,41 моля $C_6H_5NH_2$ синтезирован $(C_6H_5NH)_2P(S)F$, 94, —, —, т. пл. 123°. С. И.

51326. Некоторые реакции 1,4-диселенана. Гулд, Берлант (Some reactions of 1,4-diselenane. Gould Edwin S., Burlant Wm.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 22, 5825—5826 (англ.)

При окислении 1,4-диселенана (**I**) действием CH_3COOOH получены 1,4-диокись **I** (**II**) и ангидрид *транс*-этандиселениновой к-ты (**III**). При действии HNO_3 на **I** образуется динитрат **II** (**IV**), превращенный в **II** при помощи анионита с выходом 31%. Строение **II** подтверждено превращением его при действии конц. HCl или HBr в 1,1,4,4-тетрахлор-**I** (**V**) и 1,1,4,4-тетрабром-**I** (**VI**). Из **I** получены комплексные соединения **I** · $2CdCl_2$ и **I** · $PdCl_2$. Смесь Al_2Se_3 (из 100 *г* Se и 40 *г* Al) и 200 *г* 1,2-дибромэтана медленно нагревают до начала р-ции, затем 1 час при 80—85°, 1 час при 85—95°. 1 час при 95—105°; за 8 час. медленно повышают т-ру до 140° и нагревают 5 час. при 140°; по охлаждении прибавляют 2,5 *л* воды (выделение ядовитого H_2Se!) и 20 *г* KOH, смесь кипятят 1 час, перегонкой с паром получен **I**, выход 10%, т. пл. 112° (из CH_3OH); монойодметилат, т. пл. 133°. К смеси 1 *мл* лед. CH_3COOH и 200 *мг* **I** при 0° по каплям прибавляют 1 *мл* 32%-ного р-ра CH_3COOOH в лед. CH_3COOH; через 10 мин. прибавляют 2 *мл* воды, обрабатывают эфиром (3 × 10 *мл*) и водн. слой выпаривают досуха в вакууме при 25°; остаток (А) растворяют в миним. кол-ве воды при 45° и разбавляют 20-кратным объемом кипящего спирта, получен **II**, выход 30%, т. пл. 109° (разл.); **V**, т. пл. 223°; **VI**, т. пл. 151°. Аналогично, но при растворении А в миним. кол-ве воды и разбавлении 8-кратным объемом кипящего CH_3OH получен **III**, выход 14%, т. пл. 100—102° (разл.). К 1,2 *мл* конц. HNO_3 при 0° понемногу прибавляют 300 *мг* **I**, выделен **IV**, выход 78%, т. пл. 111,5° (разл.). А. Б.

51327. Фторорганические соединения. VI. Синтезы алкилфторидов через эфиры хлор- и фторсульфиновой кислот. Наканиси, Янагава (Organic fluorine compounds. VI. Synthesis of alkyl fluorides *via* chloro- and fluorosulfonates. Nakanishi Susumu, Yanagawa Tetsuosuke 同志社工學會誌, Досися когаку кайси, Doshisha Engng Rev., 1956, **7**, № 2, 172—180 (англ.; рез. японск.)

В развитие работ (см. сообщение V, РЖХим, 1957, 26617) предложен метод получения RF; где R = C_4H_9 (**I**), *изо*-C_3H_7 и *втор*-C_4H_9, по схеме: ROH + $SOCl_2$ → → ROSOCl (**II**) + HCl; **II** + TlF → ROSOF (**III**) + TlCl; **III** в присутствии C_5H_5N выделяют SO_2 с образованием RF. Выходы RF по этому методу ниже чем из ROCOF. Необходимо применение безводн. TlCl; TlF нельзя заменить KF или ZnF_2. При р-ции **III** с C_5H_5N предполагается промежуточное образование комплекса. К 1,08 моля $SOCl_2$ при 0° добавляют по каплям 1 моль C_4H_9OH, перемешивают при 0° 3 часа, после отгонки $SOCl_2$ в вакууме выделен C_4H_9OSOCl (здесь и далее перечисляются выход в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{25}D$): 88,9, 60—61/16, 1,4561. Аналогично получены *изо*-C_3H_7OSOCl, 76,7, 63—64/70, 1,4455, и *втор*-C_4H_9OSOCl, 82,7, 62—63°/35, 1,4530. 0.39 моля безводн. TlF помещают в прибор с головкой для мол. перегонки и добавляют по каплям 0,75 моля C_4H_9OSOCl при ~20°, нагревают при встряхивании до 105—110°/75 *мм*, через 6 час. добавляют 0,045 моля TlF, выделен C_4H_9OSOF (**IIIa**), 21,7, 55—56/75, 1.3881. К 50 ммолям **IIIa** добавляют по каплям при ~20° 50 ммолей C_5H_5N и при перемешивании нагревают 3 часа при 110—120°. Выход **I** 18,1%, т. кип. 18—23°. С. Т. Иоффе

51328. Некоторые новые полифторалкилгалогениды, $H(CF_2)_n CH_2X$, и реакции $H(CF_2)_n CH_2J$ с водой, серой и селеном. Форот, О'Рир (Some new polyfluoroalkyl halides, $H(CF_2)_n CH_2X$, and the reactions of $H(CF_2)_n CH_2J$ with water, sulfur and selenium. Faurote P. D., O'Rear J. G.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 4999—5001 (англ.)

Синтезирован ряд в-в, в ф-ле которых R = $H(CF_2)_6CH_2$ и R' = $H(CF_2)_{10}CH_2$. Приведены в-во, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$, d_4^{20}: $ROSO_2C_6H_4CH_3$ (**I**), 126/0,5, (т. пл. ~ 33°), 1,4123, 1,592; $R'OSO_2C_6H_4CH_3$ (**II**), 149/0,5 (т. пл. 77—80°), —, —; RCl, 141—143/760, 1,3189, 1,7051; RBr, 157—159/760, 1,3350, 1,887; RJ, 78—79/20, 1,3643, 2,0441; R'J, 190/200 (т. пл. 82—85°), —, —; RSH, 70—71/20, 1,3378, 1,6700; RH, 108—110/760, 1,298, 1,608; RR, 135/20 (т. пл. 33—34°), 1,3104 (при 37,5°), —; RSR, 159—160/20, 1,3370, 1,7822; RSeR, 150/10, 1,3468, 1,8892; RSeSeR, 170—175/10, 1,378, 1,979; R'SeR', 170/0,6 (т. пл. 94—96°), —, —. **I** и **II** очень устойчивы к нагреванию и гидролизу. При нагревании RJ с р-ром Na_2SO_3 образуется RH. При высокой т-ре RJ реагирует с S с образованием RR, RSR и RSSR. В этих же условиях из RJ и Se получены RSeR и RSeSeR, а из R'J и Se образуется R'SeR'. Предложен свободно-радикальный механизм этих р-ций с гомолитич. расщеплением C—J-связи. Нагревают 24 часа при 180—190° 0,23 моля RJ, 1,43 моля Na_2SO_3, 180 *г* воды, 0,68 *г* анилина и 1,44 *г* $Na_3PO_4 \cdot 10H_2O$, после перегонки с паром получен RH с выходом 33% и RSH, выход 5%. Нагреванием 0,4 моля RJ, 0,2 моля $Na_2S \cdot 5H_2O$ и 150 *г* воды (24 часа, 250°) получен RH с выходом 18,7%. При восстановле-

нии 0,24 моля RJ 0,16 моля $LiAlH_4$ в эфире выход RH 45%. Нагреванием 0,4 моля RJ с 0,37 *г* S 24 часа при 250—270° получен RR, выход 20%, RSR, выход 44%, и RSSR, выход 10%, т. кип. 165—175°/20 *мм*. Аналогично из 1 моля RJ и 0,93 моля Se (24 часа, 260°) получен RSeR, выход 45%, и RSeSeR, выход 6%. Из 0,35 моля R′J и 0,3 моля Se (24 часа, 260°) получен R′SeR′, выход 38%. При кипячении 25 час. смеси 0,2 моля RJ, 0,21 моля Zn и 0,45 моля $(CH_3CO)_2O$ в 100 *мл* CH_2Cl_2 выход RR 56%. С. Иоффе

51329. Фторспирты и их производные. Китано, Фукуи, Осака (フルオールアルコールおよびその誘導體の研究. 野尚男, 福井謙一, 大坂太一郎), 工業化學雜誌, Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 2, 119—123 (японск.)

В продолжение работы (см. предыдущие сообщения, РЖХим, 1956, 61609; 1957, 34467) изучены способы получения фторгидринов. При нагревании этиленхлоргидрина (I) с KF (120°, 8 час.) образуется окись этилена (II) с выходом 93,2%. Аналогично при нагревании (120°, 4 часа, 128—130°, 1 час) $CH_2ClCHOHCH_3$ (III) с KF образуется окись пропилена. Р-ция между I и KF (140°, 4 часа) приводит к этиленфторгидрину (IV), выход 42,18%, т. кип. 101—103,5°, $n^{20}D$ 1,3705, d_4^{20} 1,039, и небольшого кол-ва $HOCH_2CH_2OCH_2CH_2F$, т. кип. 170—171°, $n^{20}D$ 1,4127, d_4^{20} 1,1254. Поскольку при нагревании II с KHF_2 или $KHF_2 + KCl$ (110—120°, 18 час., 45—50 *ат*) выход IV равен 5—8,1%, образование IV при р-ции I с KF происходит в результате обменной р-ции, а не присоединения HF. Наилучшие результаты получены при р-ции между хлоргидринами и KF в этиленгликоле при 180°. Так получены (даны исходное в-во, т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}, фторгидрин, выход в %, т. кип. в °C, $n^{20}D$): **III**, 127.5, 1,4392, 1,1108, $CH_2FCHOHCH_3$, 40, 106,5—108,5, 1,3810, d_4^{20} 1,0208; $CH_2ClCH_2CH_2OH$, 160—162, 1,4469, 1,1310, $CH_2FCH_2CH_2OH$, 49,8, 127,8, 1,3771 (при 25°), d_4^{20} 1,0390; $CH_2ClCH_2OC_2H_5$, 107—108, 1,4115, 0,9895, $CH_2FCH_2OC_2H_5$, 40, 73—75, 1,3412; $(CH_2ClCH_2)_2O$, 178,5, 1,4570, 1,2095, $(CH_2F{-}CH_2)_2O$, 36, 116—117, 1.3768; $CH_2(OCH_2CH_2Cl)_2$, 173, 1,4584, 1,2325, $CH_2(OCH_2CH_2F)_2$, 23, 162—164, 1,3850; $CH_2ClCH(OC_2H_5)_2$, 157—158, 1,4170, 1,0159, $CH_2FCH(OC_2H_5)_2$, немного, 59—60/25 *мм*. В этих же условиях *бис*-(β-хлорэтил)-сульфид (V) превращается в *бис*-(β-фторэтил)-сульфид, т. кип. 178—180°/1,5 *мм*; при нагревании (150° и выше) V с KF без р-рителя образуются дивинилсульфид и дитиан. 4-хлорбутанол настолько легко превращается в окись, что 4-фторбутанол получить не удалось. Нагревание (15 час., 145°) ацетата I с KF привело к ацетату IV с выходом лишь 10%, т. кип. 117—119°, 39°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,3768, d_4^{20} 1,0980; при 190—200° выход ацетата IV 45—53%. Аналогично ацетату IV получены (даны в-во, т. кип. в °C/*мм* и (или) т. пл. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20}): $CH_2FCH_2OCOCH_2F$, 73/20, —26, 1,3900, 1.2910; $CH_2FCH_2{-}OCOCH_2Cl$, 93/20, —9, 1,3950, 1,3210; $CH_2FCH_2OCOCH_2Br$, 99/20, 1,4527, 1,6615; $CH_2FCH_2OCOCH_2J$, 118/20, 1,5091, 1,9891; $CH_2FCH_2OCOC_6H_5$, 228/760, —, —; $CH_2FCH_2O{-}COC_6H_4Br$-*n*, 183/59, 15, 1,5480, —; $CH_2FCH_2OCOC_6H_3{-}(NO_2)_2$-3,5, 87, —, —; $CH_2FCH_2OCONHC_6H_5$, 39, —, —. 0,8 *г* IV и 1,5 *г* 2,4-динитрофторбензола нагревают и добавляют понемногу р-р 0,5 *г* Na_2CO_3 в 20 *мл* воды, нагревают 1 час, получено 1,5 *г* $FCH_2CH_2OC_6H_3(NO_2)_2$-2,4, т. пл. 91—92° (из сп.). Л. Яновская

51330. Фторуглеродные азотсодержащие соединения. I. Производные перфторкарбаминовой кислоты; амиды и оксазолидины. Янг, Симмонс, Гофман (Fluorocarbon nitrogen compounds. I. Perfluorocarbamic acid derivatives, amides and oxazolidines. Young John A., Simmons Thomas C., Hoffman Friedrich W.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5637—3639 (англ.)

При электрохим. фторировании $(CH_3)_2NCOCl$ (I), $HCON(CH_3)_2$ (II), $(C_2H_5)_2NCOCl$ (III), $CH_3CON(CH_3)_2$, $CF_3CON(CH_3)_2$ (IV), $O(CH_2CH_2)_2NCOCl$ (V) и $(CH_3)_2NCON(CH_3)_2$ (VI) всегда образуется $(CF_3)_2NCOF$ (VII). Кроме того дополнительно в случае III выделен $CF_2OCF_2CF_2NC_2F_5$ (VIII), из IV — CF_3COF (IX) и $CF_3CON(CF_3)_2$ (X), из V — $O(CF_2CF_2)_2NCOF$ (XI), из VI — $(CF_3)_2NCON(CF_3)_2$ (XII). При электрохим. фторировании $(C_4H_9)_2NCOCl$ (XIII) образуется $CF_2OCF(C_2F_5)CF_2NC_4F_9$ (XIV). Пиролизом VII получены COF_2 и $CF_3N{=}CF_2$ (XV). Приводятся исходное в-во, конц-ия в мол.%, вес в *г*, средняя сила тока (при 4,6—5,4 *в*), число фарадеев, полученное в-во, вес в *г*: **I**, 3,5, 1423, 49, 249, **VII**, 154; **I**, 0,5, 2175, 55, 452, **VII**, 965; **II**, 5, 1139, 24,1, 198, **VII**, 170; **III**, 3, 810, 18,8, 100, **VIII**, 273; **III**, 5,5, 595, 8, 125, **VII**, 40 и **VIII**, 241; **IV**, —, 569, —, —, **IX**, 65, **VII**, 137 и **X**, 48; **V**, 1,1, 604, 10, 170, **VII**, 34 и **XI**, 30; **VI**, 1,1, 196, 8, 56, **VII**, 46, **XII**, 10; **XIII**, 2,2, 1176, 25,3, 184, **XIV**, 211. Лучший выход **VII** (37%) (т. кип. 13—15°) получен из **I** при малых конц-иях и низком напряжении, свободную $(CF_3)_2NCOOH$ (**XVI**) получить не удалось. Выделены в-ва (указаны т. кип. в °C и $n^{25}D$): метиловый эфир **XVI**, 76, 1,2997; этиловый эфир **XVI**, 89, 1,3118; **VIII**, 47,5, 1,2590, d_{25} 1,685; **XI**, 45—48, —; **X**, 29,5—30, —; **XII**, 60—63, 1,2668; **XIV**, 132,5, 1,2851, d_{25} 1,809. При пропускании **VII** через трубку при 575° получен **XV** с выходом 96%, т. кип. —31 до —33°. Строение **VIII** и **XIV** подтверждено сп. яд. магнитн. резонанса. С. И.

51331. О нитроперфторалкилнитритах. Кнунянц И. Л., Фокин А. В., Докл. АН СССР, 1957, **112**, № 1 67—69

При гидролизе $O_2NCFXCF_2ONO$ (I), где X = F или CF_3, образуются $O_2NCFXCOOH$, где $X = CF_3$ (II), X = F (III), которые устойчивы при перегонке и хранении. Этерификацией II спиртами получены сложные эфиры. Сложные эфиры III получены действием спиртов на ангидриды и галоидангидриды. При прямой этерификации III в присутствии минер. к-т III разлагается. Приводятся т. кип. в °C, $n^{20}D$, d_4^{20} полученных в-в: **III**, 80/32, 1,3670, 1,438; метиловый эфир **III**, 53/100, 1,3567, 1,3790; хлорангидрид **III**, 52, 1,3581, 1,5080; нитрил **III**, 27, 1,3229, 1,4010; ангидрид **III**, 63/35, 1,3590 1,5820; **II**, 119, 1,3560, 1,638; амид **II**, 154/11, т. пл. 118°; N,N-диэтиламид **II**, 149, 1,3715, 1,368; этиловый эфир **II**, 117,5, 1,3740, 1,412; хлорангидрид **II**. 37, 1,3502, 1,6591; $(CF_3)_2C(NO_2)COOH$, 151/40 —, —; I ($X = CF_3$), 72—73, 1,3130, 1,673; $(CF_3)_2C(NO_2)COOC_3H_7$-*изо*, 134, 1,3362, 1,441; $O_2N(CF_2)_4NO_2$, 110/18, 1,3410, 1,798; $H_2NCOCF_2CF_2CONH_2$, т. пл. 250°. Константы диссоциации, вычисленные методом измерения электропроводности р-ров, для III $9{,}7 \cdot 10^{-1}$ для II $1{,}88 \cdot 10^{-2}$. Получить металлич. соли II — III не удалось. С. И.

51332. Некоторые фторсодержащие производные муравьиной и карбаминовой кислот. Китано, Фукуи (フッ素を含むギ酸およびカルバミン酸の二，三の誘導體の合成．北野尚男，福井謙一)， 工業化學雜誌 Korē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 8, 603—605 (японск.)

К 10 *г* 80%-ной HCOOH и 10 *г* этиленфторгидрина (I) в 30 *мл* эфира добавляют 30 *г* безводн. $CuSO_4$, через ~12 час. выделяют $HCOOCH_2CH_2F$, выход 70%, т. кип. 95—97°. На 35 *г* I действуют 2 часа $CoCl_2$, через ~ 12 час. выделяют $ClCOOCH_2CH_2F$ (II), выход 90%, т. кип. 128—130°; **II** получен также нагреванием $ClCOOC_2H_5$ и **I** в присутствии конц. H_2SO_4 с отгонкой в течение 3 час., выход 22%. 0,2 моля KF, 20 *г* $C_6H_5NO_2$ и ClCOOR нагревают при 160° 10 час. и отгоняют FCOOR (указан R, выход в %, т. кип. в °C): CH_3, 32, 37—40; C_2H_5, 45, 55—57; CH_2CH_2F (III), 60,

93—95; CH_2CH_2Cl, 21, 123—125 (два последних продукта образуются одновременно из $ClCOOCH_2CH_2Cl$). При замене $C_6H_5NO_2$ на этиленгликоль протекает р-ция: $ClCOOR + HOCH_2CH_2OH + 2KF \rightarrow HOCH_2CH_2OCOOR + KCl + KHF_2$. К р-ру C_2H_5ONa (из 2,3 *г* Na и 100 *мл* сп.) добавляют р-р 12,6 *г* **II** в 20 *мл* спирта, получен $C_2H_5OCOOCH_2CH_2F$, выход 80%, т. кип. 134—137°. К 40 *мл* 20%-ного NH_4OH добавляют по каплям 12,6 *г* **II**, упаривают до 15 *мл*, растворяют в ацетоне, фильтрат упаривают, получен $H_2NCOOCH_2CH_2F$, выход 80%. 2 *г* *п*-толуидина в 10 *мл* C_6H_6 смешивают с 1 *г* **II** в 10 *мл* C_6H_6, нагревают несколько часов, промывают 10%-ной HCl, по удалении C_6H_6 получают *п*-$CH_3C_6H_4NHCOOCH_2CH_2F$, выход 80%, т. пл. 63° (из лигр.). Аналогично с выходом 80% получены $FCH_2CH_2OOCNHC_6H_4R$ (даны R, т. пл. в °С): Н, 39; *о*-CH_3, 76; *п*-Cl, 67; *м*-Cl, 32; *п*-Br, 78; *m*-Br, 45; *п*-NO_2, 136; *п*-C_6H_5O, 66. К смеси 0,6 *г* CH_3COOH, 1 *г* циклогексиламина и 8 *мл* 20%-ного р-ра CH_3COONa добавляют понемногу 1,1 *г* **III**, через ~12 час. получен $C_6H_{11}NHCOOCH_2CH_2F$, выход 90%, т. пл. 67° (из лигр.); вместо **III** можно использовать **II**. При нагревании (200°, 15 час.) 20 *г* $C_6H_5NHCOOCH_2CH_2Cl$ с безводн. KF в 50 *мл* $C_6H_5NO_2$ образуется с выходом 30% $C_6H_5NHCOOCH_2CH_2$. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 34468. Л. Яновская

51333. Синтезы фторуглеродных соединений, содержащих фосфор и йод. Берг, Малер, Билбо, Хейбер, Херринг (The synthesis of fluorocarbon phosphorus iodides. Burg Anton B., Mahler Walter, Bilbo A. J., Haber C. P., Herring D. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1 247 (англ.)

В автоклав при —78° загружают 88 *г* CF_3COOAg, 50 *г* красного P и 100 *г* J_2 и нагревают 120 час. при 195°; получено 9 *г* $(CF_3)_3P$, 13 *г* $(CF_3)_2PJ$ и 10 *г* CF_3PJ_2, а также 4 *г* CF_3J, 3 *г* POF_3 и 5 *г* в-ва с т. пл. 0°, упругостью пара 19 *мм* при 0° и мол. в. 196. С. Иоффе

51334. Получение и свойства некоторых фторсодержащих эпоксисоединений. Рауш, Лавлейс, Колман (The preparation and properties of some fluorine-containing epoxides. Rausch Douglas A., Lovelace Alan M., Coleman Lester E., Jr), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 11, 1328-1330 (англ.)

Получены в-ва общей ф-лы RCHCR'R''O (**I**) (Ср. McBee, Burton, J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 3022, 3902), где R = CF_3 или C_3F_7; R' = H или CH_3; R'' = CH_3 или C_2H_5, следующим образом: действием гриньяровых реактивов на RCOOH или на их литиевые соли получают алкилперфторалкилкетоны (**II**) (Ср. РЖХим, 1957 4487). Бромированием **II** получают перфторалкил-α-бромалкилкетоны (**III**), которые восстанавливают до перфторалкил-α-бромалкилкарбинолов (**IV**); при дегидробромировании **IV** образуются **I**. Получены следующие в-ва (приведены выходы в %, т. кип. в °С/*мм*, $n^{20}D$ и d_4^{20}): $C_3F_7COCHBrCH_3$, 60, 57/85, 1,3491, 1,686; $C_3F_7COCHBrC_2H_5$, 72, 52/31, 1,3594, 1,627; $C_3F_7COCBr(CH_3)_2$, 66, 62, 1/61, 1,3628, 1,631; $CF_3COCHBrCH_3$, 82, 93/748, 1,3805, 1,640; $CF_3COCHBrC_2H_5$, 83, 61/124, 1,3905, 1,554; $C_3F_7CH(OH)CHBrCH_3$, 56, 85/81, 1,3709, 1,748; $C_3F_7CH(OH)CHBrC_2H_5$, 65, 75—75,8/32, 1,3770, 1,674; $C_3F_7CH(OH)CBr(CH_3)_2$, 54, 83, 9/62, 1,3798, 1,664; $CF_3CH(OH)CHBrCH_3$, 78,5, 65,5/63, 1 4080, 1,697; $CF_3CH(OH)CHBrC_2H_5$, 34, 94—94,5/116, 1,4148, 1,602; $CF_3CH(OH)CBr(CH_3)_2$, 42, 67,5/47, 1,4159, 1,591; $C_3F_7CHCH(CH_3)O$, 76, 93,5/748, 1,3091, 1,424; $C_3F_7CHCH(C_2H_5)O$ (**Ia**), 83, 110,5—111/749, 1,3218, 1,358; $C_3F_7CHC(CH_3)_2O$, 85, 102,5—103/747, 1,3187, 1,351; $CF_3CHCH(CH_3)O$, 90, 58,5—59/747, 1,3167, 1,207; $CF_3CHCH(C_2H_5)O$, 83, 78,8—79/745, 1,3340, 1,146; $CF_3CHC(CH_3)_2O$, 84, 71,3—71,9/747, 1,3292 1,125. К 3 молям RMgX в 1 *л* эфира добавляют 1 моль RCOOH, выход **II** 40—60%; к 1 моля C_3F_7COOLi в 1 *л* охлажд. эфира добавляют 1,1 моля C_2H_5MgBr в 400 *мл* эфира, после гидролиза 200 *мл* 20%-ной H_2SO_4 получают $C_3F_7COC_2H_5$, выход 44%, т. кип. 82—83°, $n^{20}D$ 1,3030. Превращение **II** в **III**, восстановление $LiAlH_4$ в **IV** и превращение **IV** в **I** действием 50%-ного водн. р-ра NaOH проводилось по описанной методике (см. ссылки выше). 2 *г* **Ia** нагревают в трубке 60 час. при 105° с 6 *мл* 20%-ной H_2SO_4 и получают $C_3F_7CH(OH)CH(OH)$-C_2H_5 с т. пл. 88°. Также гидролизуются другие **I**. С. Иоффе

51335. Новый способ получения ароматических фтористых соединений. Бергман, Беркович, Икан (A new method for the preparation of aromatic fluorine compounds. Bergmann Ernest D., Berkovic S., Ikan R.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 23, 6037—6039 (англ.)

К р-ру HBF_4 прибавляют одновременно р-р $NaNO_2$ и р-р хлоргидрата или бортфторида ароматич. амина так, чтобы нитрит был всегда в избытке. Образовавшийся диазоборфторид (**I**) растворяют в ацетоне и обрабатывают Cu-порошком или Cu_2Cl_2 2—3 часа при 20—90° в зависимости от скорости разложения. Если **I** растворим в воде, р-цию проводят без выделения **I**. Получены следующие результаты (перечислены исходный амин, выход **I** в %, т. разл. **I** в °С, выход фтористого производного в % на амин, его т. кип. в °С/*мм* или т. пл. в °С, *nD* (°С), *d* (°С)): *п*-фенилендиамин, 95—98, 180, 38, 89/760 1,4422 (20), 1,1688 (20/4); *м*-фенилендиамин, 96, 200, 28, 82,8/760, —, 1,1650 (20); *о*-нитранилин, 95 135, 52, 115/26, 1,5488 (18), 1,3373 (18); *м*-нитранилин, 97, 165, 47, 205/760 (54/2), 1,5362 (18), 1,3250 (18); *п*-нитранилин, 98, 156, 61, 26, —, —; *о*-аминобензойная к-та, 51, 125, 48, 117—119 (из воды), —, —; *п*-аминобензойная к-та, 50, 140, 43, 180—181 (из воды), —, —; *п*-аминоацетофенон (**II**), 88—90, 135—138, 24, 110/38 (99/25, 76—78/10), 1,5120 (20). (1,5080 (25)), 1,1385 (25); бензидин, 90, 140, 72, 86, —, —; *п*-аминофенилуксусная к-та, —, —, 87, 164/2, 94, —, —; *п*-аминокоричная к-та, 76, 100 (этиловый эф.), 48, 210/4, 209 (из бзл.), —, —; α-нафтиламин, 92, 110, 46, 212/760, 1,5938 (20), 1,1340 (20); β-нафтиламин, 95, 115, 54, 59, —, —; 1-аминоантрахинон, 88, 195—200, 72, 127—128, —, —; 2-аминоантрахинон, 95, 160—170, 86, 202, —, —; 2-аминофлуорен, 77, 120, 60, 98 (из бзл.), —, —; *п*-аминофенил, —, —, 71, 189/760, 46, —, —; *о*-аминофенол —, —, 40, 154/760, —, —; *п*-аминоацетанилид, 65, 116—118, 55, 148 (из 40%-ного сп.), —, —. При диазотировании хлоргидрата **II** из осадка **I** получен *п*-фторацетофенон (**II**); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 252° (из *изо*-C_3H_7OH), а из р-ра после отделения **I** — *п*-хлорацетофенон (**IV**), т. кип. 130°/30 *мм*, $n^{20}D$ 1,5490; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 242° (из $C_5H_{11}OH$). От смеси 6,9 *г* **III**, 5 *г* $HSCH_2CH_2SH$, 0,5 *г* *п*-толуолсульфокислоты и 50 *мл* C_6H_6 отогнали азеотропную смесь C_6H_6-вода; получено 7 *г* этилентиокеталя **III**, т. кип. 170—172°/30 *мм*, $n^{22}D$ 1,591, d_4^{22} 1,2523. Аналогично из **IV** синтез. этилентиокеталь **IV**, т. кип. 202°/30 *мм*. А. Б.

51336. Изучение ароматических фтористых соединений. 1. Получено *п*-фторбензолсульфокислоты и родственных соединений. Нодзу, Осака, Китано, Фукуи (芳香族フッ素化合物に關する研究. 第1報 *p*-フルオールベンゼンスルホン酸およびその關連化合物の合成. 野津龍三郎, 大坂太一郎, 北野尚男, 福井謙一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1955, **76**, № 7, 775—778 (японск.)

200 г C_6H_5F добавляют за 3 часа к 670 г охлажд. 5%-ного олеума, затем т-ру медленно поднимают до 60° и нагревают 1 час, выливают в 3 л охлажд. насыщ. р-ра NaCl и получают *n*-$FC_6H_4SO_3Na$ (I к-та), выход 95%. При нагревании I с PCl_5 образуется хлорангидрид I (II), выход 96%, т. кип. 106—107/9 *мм*, т. пл. 36° (из бзл.). II получен также с выходом 95° при введении C_6H_5F при —5° к HSO_3Cl с последующим перемешиванием 2 часа. К р-ру 30 г Na_2SO_3 в 100 *мл* воды добавляют 10 г Na-соли I, нагревают 5 час. при 80°, высаливают NaCl, осадок растворяют в 60 *мл* 5%-ного NaOH, упаривают, получают *n*-FC_6H_4SOONa (III), выход 80%. Из II по р-ции Фриделя — Крафтса получены *n*-$FC_6H_4SO_2R$ (даны R, выход в %, т. пл. в °C): C_6H_5, 90, 113; C_6H_4F-*n* (IV), 92, 101; C_6H_4Cl-*n*, 86, 113; C_6H_4Br-*n*, 84, 115. IV с выходом 65 г получен также постепенным добавлением 60 г C_6H_5F в охлажд. HSO_3Cl (35 г) с последующим нагреванием 1 час при 50—60°. Смесь 10 г IV и р-ра CH_3OK (из 1,5 г K в 50 *мл* CH_3OH) кипятят 9 час., выливают в воду, получают *n*-фтор-*n'*-метоксидифенилсульфон, выход 7 г, т. пл. 88—89° (из сп.). Аналогично при р-ции 7,5 г IV с 2,5 н. NH_3 в CH_3OH получено 5 г *n*-амино-*n'*-фтордифенилсульфона, т. пл. 200—201° (из бзл.). 3 г II нагревают 10 мин. с 30%-ным водн. р-ром амина, подкисляют разб. HCl, получены следующие III (указан R, выход в %, т. пл. в °C (из сп.)): $NHCH_3$, 92, 78; $N(CH_3)_2$, 90, 76; NHC_2H_5, 89, 59; $N(C_2H_5)_2$, 86; 42; $NH(C_3H_7)$, 85, 44; NH(*изо*-C_3H_7), 90, 69; $NH(C_4H_9)$, 91, 37; NHC_5H_{11}, 87, 31; NH(*n*-C_6H_{13}), масло. Смешивают 20%-ный эфир. р-р амина и 10%-ный эфир. р-р II, через 30 мин. выделяют III (те же показатели): NHC_6H_5, 94, 113; $NHC_6H_4CH_3$-*o*, 92, 102; $NHC_6H_4CH_3$-*м*, 93, 112; $NHC_6H_4CH_3$-*n*, 92, 100; $N(CH_3)C_6H_5$, 90, 67; $N(C_2H_5)C_6H_5$, 85, 48; $NHCH(CH_3)$-C_6H_5, 90, 70; $NHCH_2CH_2OH$, 86, 98; NHC_8H_{17}, —, —, масло (из 2-этилгексиламина). Смесь 0,01 моля амина и 0,01 моля II с 1—3 *мл* пиридина нагревают на водяной бане 1 час, получены следующие III (те же показатели): $NHC_6H_4NO_2$-*n*, 84, 175; $NHC_6H_3Cl_2$-2,4, 86, 135; $NHC_{10}H_7$-α, 89, 189; NHC_5H_4N (из 2-аминопиридина), 90, 153; NHC_6H_4Br-*n*, 91, 154; NHC_6H_4J-*n*, 93, 144; эквимолярные кол-ва амина и II нагревают на водяной бане 30 мин., получены следующие III: NHC_6H_4-*n*, 93, 101; NHC_6H_4Cl-*n*, 91, 145; NHC_6H_4Cl-*м*, 86, 85,5; $NHC_6H_4OCH_3$-*n*, 87, 106; NHC_6H_{11} (из циклогексиламина), 90, 84; NC_5H_{10}, 94, 92; $NHC(CH_2CH_2)_2O$, 92, 100.

Л. Яновская

51337. **Асимметрическое восстановление. IV. Действие реактива Гриньяра из (+)-2-метилбутилхлорида на 2,2,2-трифторацетофенон. Мошер, Стивнот, Кимбл** (Asymmetric reductions. IV. The action of tht Grignard reagent from (+)-2-methylbutyl chloride on 2,2,2,-trifluoroacetophenone. Mosher Harry S., Stevenot Joseph E., Kimble Donald O.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 17, 4374—4376 (англ.)

При действии на 2,2,2-трифторацетофенон (I) (10,1 г, т. кип. 152°, $n^{20}D$ 1,4580) (+)-2-метилбутилмагнийхлорида (из 10,5 г (+)-2-метилбутилхлорида, $n^{20}D$ 1,4130, $[\alpha]^{24}D$ + 1,44 и 2,4 г Mg) выделен оптически активный 2,2,2-трифтор-1-фенилэтанол, выход 96%, т. кип. 52°/2 *мм*, $n^{20}D$ 1,4568, $[\alpha]^{23}D$ + 7,59. Авторы, на основании стереоспецифичности р-ции, полагают, что механизм р-ции Гриньяра с карбонильными соединениями, содержащими фтор, аналогичен механизму р-ции Гриньяра с карбонильными соединениями, не содержащими фтора, т. е. небольшие кол-ва неустойчивого комплекса, образованного фторированным карбонильным соединением и реагентом Гриньяра, быстро реагируют по циклич. механизму. Попытки разделить на оптич. антиподы *dl*-2,2,2,-трифтор-1-фенилэтанол (II), полученный восстановлением I в присутствии Ni-катализатора, оказались безуспешными: при действии бруцина на кислый фталат II (т. пл. 137—138°) в ацетоне выделены II и фталат бруцина, т. пл. 215—216°, $[\alpha]^{121}D$ +11,7 ± 0,2 (*c* 10; $CHCl_3$). Сообщение III см. РЖХим, 1957, 15204.

Л. Иванова

51338 Д. **Синтез перборатов первой и второй аналитической группы. Цал М. И.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1957

51339 Д. **Синтез и свойства непредельных δ-лактонов. Лурье М. Ю.** Автореф. дисс. канд. хим. н., МГУ, М., 1957

См. также: разделы *Промышленный органический синтез* и *Промышленный синтез красителей* **и рефераты:** Соединения алифатич. 51858, 52532, 53095; ароматич. 50432, 51854, 51855, 52526, 52530, 52533—52535, 52537, 52538, 52540, 52545—52547, 52564, 52566, 52596, 52631; 17197Бх; гетероциклич. 52541—52543, 52550—52556, 52559, 52561—52563, 52565; элементорганич. 51348, 51409, 51849, 51850; получение меченого резерпина 50562

ПРИРОДНЫЕ ВЕЩЕСТВА И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИЕ АНАЛОГИ

Редакторы *Л. Д. Бергельсон, М. М. Ботвиник, А. Д. Кузовков, В. В. Некрасов, И. В. Торгов, Л. М. Уткин, В. В. Шпанов*

51340. **Новейшее развитие химии природных веществ. Вудворд Р. Б.,** Усп. химии, 1956, 25, № 12, 1518—1531

См. РЖХимБх, 1956, 18729.

51341. **Механизм разложения сахаров. VIII. Каталитическое окисление L-фуцита над Pt. Окуи** (糖類分解機構の研究.第8報. L-Fucitol の白金触媒酸化反應について.奥 井誠一), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1954, **74**, № 12, 1395—1397 (японск.; рез. англ.)

При окислении L-фуцита над Pt получают L-фуконовую к-ту с максим. выходом 10%, $(COOH)_2$ и тартроновую к-ту. При аналогичном окислении D-глюкозы образуется глюконовая к-та с выходом 30%. Такой же результат получен при окислении D-сорбита. Сообщение VII см. Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1952, **72**, 1558.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 21, 14648. K. Kitsuta

51342. **Стерические эффекты при окислении гекситов периодатом. Шварц** (Steric effects in the oxidation of hexitols with periodate. Schwarz J. C. P.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 276—278 (англ.)

С целью установления первичных продуктов р-ции изучалось окисление водн. р-ров гекситов малыми кол-вами $NaJO_4$. Окисление может идти по трем направлениям с образованием в качестве первичных продуктов: а) пентозы и CH_2O, б) тетрозы и CH_2OHCHO и в) двух молекул глицеринового альдегида (I). Показано, что окисление дульцита протекает главным образом по типу б, маннита — по типу в; в обоих случаях в незначительной степени идет р-ция а. В продуктах окисления сорбита найдены сравнимые кол-ва I и эритрозы и следы ксилозы и арабинозы, таким образом, окислению преимущественно подвергаются *трео*-гликольные группы.

Е. Алексеева

51343. **Циклиты. Часть IV. Метиловые эфиры миоинозита. Андьял, Гилем, Макдоналд** (Cyclitols. Part IV. Methyl ethers of myoinositol. Angyal S. J., Gilham P. T., Macdonald C. G.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1417—1422 (англ.)

Обсуждено строение встречающихся в природе бор-

незита (I) и дамбонита (II), являющихся производными миоинозита (1, 2, 3, 5) (III) (в скобках №№ С-атомов, ОН-группы у которых находятся по одну сторону плоскости кольца). Данные ионофореза указывают на наличие у II двух ОСН-групп у $C_{(1)}$ и $C_{(3)}$. Частичным деметилированием II получен рацемат I. Таким образом, I является 1-метил-III, а II — 1,3-диметил-III. Применением при конденсации с ацетоном избытка $ZnCl_2$ получен с улучшенным выходом (60% от теории (±)-1 : 2-изопропилидентетраацетил-III и из него при гидролизе, сопровождающемся миграцией ацетильной группы (АГ), получен (±)-1,4,5,6-тетраацетил-III, т. пл. 142—148° (из воды). Метилированием последнего, также сопровождающемся миграцией АГ, получен тетраацетат II; из маточного р-ра после гидролиза выделен 1,2-диметил-III, т. пл. 162—163° (из этилацетата). Часть III см. РЖХим, 1956, 39653. И. Лишанский

51344. Циклиты. Часть V. Ионофорез на бумаге, образование боратных комплексов и скорость окисления йодной кислотой. А н д ь я л, М а к - Х ь ю (Cyclitols. Part V. Paper ionophoresis complex formation with borate, and the rate of periodic acid oxidations. A n g y a l S. J., M c H u g h D. J.), J. Chem. Soc., 1957, March, 1423—1431 (англ.)

Изучен ионофорез изомерных форм инозитов, их метиловых эфиров, кверцитов, циклогексантриолов и циклогександиолов в присутствии $Na_2B_4O_7$. Найдено, что в комплексообразование с боратным ионом вступают не только *цис*-1,2-диольные группы, как ранее предполагалось Безекеном (Böeseken, Adv. Carbohydrate Chem., 1949, **4**, 189); при наличии *цис*-1,3,5-триольной группировки образуется комплекс, в котором атом бора связан с тремя С-атомами циклита и имеет одну свободную ОН-группу. В отличие от комплекса Безекена для такого комплекса предложено наименование «тридентатного». Такой комплекс обладает сильными кислотными свойствами. На основании изменения величины pH рассчитана константа равновесия р-ции комплексообразования. Предположено, что тридентатные комплексы с боратным ионом образуются также с пентаэритритом и глюкофуранозидами. Изучена также кинетика начальной стадии (раскрытия цикла) окисления циклитов йодной к-той. Обнаружено резкое различие скоростей р-ции в ее начальной стадии, зависящее от конфигурации циклитов, образующих промежуточные 5-членные комплексы с HJO_4. И. Лишанский

51345. О нитровании фруктозы. Ш в а г е р, Л е й б о в и ц (On the nitration of fructose. S c h w a g e r A., L e i b o w i t z Y.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **A5**, № 4, 266—267 (англ.)

Нитрованием фруктозы ($HNO_3 + H_2SO_4$; $HNO_3 + CH_3COOH + (CH_3CO)_2O$; N_2O_5 в $CHCl_3$) с последующей кристаллизацией из спирта и хроматографией получены два дифруктозангексанитрата (оба полиморфны). При их каталитич. восстановлении образуются два диангидрида дифруктозы: 1,2′,2,1′-(I) и, вероятно, 1,2′,2,4′-(II). При нагревании выше т-ры плавления, I переходит в II. Возможно, что I и II являются аномерами. Л. Иванова

51346. Реакция фруктозы с бензиламином. К а р с о н (Reaction of fructose with benzylamine. C a r s o n J o h n F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3728—3731 (англ.)

Фруктоза с избытком бензиламина при ~20° образует фруктозилбензиламин (I), выход 51%, т. разл. 107—108°, в р-рах пиридина и метанола разлагается, кислотами гидролизуется. Из р-ров I в ацетоне выделено 10—14% изопропилиденфруктозилбензиламина (II) (предположительно 4,5-производное), т. разл. 124—125°, $[\alpha]^{25}D$ — 64,5° → + 14,6° (*c* 1; пиридин). Из II и бензоилхлорида в пиридине получен трибензоат изопропилиденфруктозиламина, выход 70%, т. пл. 125—125,5° (разл.; из абс. сп.). $[\alpha]^{25,5}D$ — 5,0° (*c* 1,07; этилацетат). В присутствии CH_3COOH в р-ре CH_3OH I перегруппировывается в 2-дезокси-2-бензиламино-β-D-глюкозу (III), т. разл. 157—158° (из сп.-ацетона, 1 : 1), $[\alpha]^{24}D$ + 79,0° → + 84,5° (*c* 1; пиридин), $[\alpha]^{26}D$ + 59° → + 75,6° (*c* 0,9; 0,1 н. HCl). Получены хлоргидрат III, т. разл. 192°, $[\alpha]^{26}D$ + 78,5° → + 66,6° (*c* 0,9; 0,1 н. HCl); пентабензоат III, выход 39%, т. пл. 238—239,5°, и 2-дезокси-2-бензиламино-D-глюконовая к-та, выход 39%, т. разл. 221° (из 50% этанола). При гидрогенолизе III на Pd/C получено 65% D-глюкозамина. Описаны кристаллич. производные 2-имидазолидинтиона. $CH_2OH(CHOH)_3C{=}CHN(C_6H_5)C(S)NR$, получаемые при р-ции 2-дезокси-2-алкиламиногексоз с фенилизотиоцианатом с выходом 50—60% (перечисляются R, т. пл. в °C, $[\alpha]^{25}D$ в пиридине, р-ритель для кристаллизации): C_2H_5, 165—166,5, + 22,2°, этилацетат; C_3H_7, 139—140, + 17,1°, этилацетат; *изо*-C_3H_7, 191 — 192 (разл.), + 21,3°, этилацетат; *н*-C_4H_9, 163—164, + 19,7°, спирт; $C_6H_5CH_2$, 144—145, + 83,8°, этилацетат-петр. эфир. Предыдущие сообщения см. РЖХим, 1957, 8159, 19293. В. Векслер

51347. Азотсодержащие сахара. I. Конфигурация так называемой хитозы. А к я, О с а в а (含窒素糖類の研究. 第1報. 所謂キトースの構造について. 秋谷七郎, 大澤利昭), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 11, 1259—1262 (японск.; рез. англ.)

7 *г* хлоргидрата глюкозамина в воде и 1 *г* $AgNO_2$ размешивают при 0° 1 час, оставляют на 24 часа при 20°, затем нагревают до 70° в течение 3 часов и фильтруют. Фильтрат обрабатывают 1 н. HCl, удаляют AgCl и упаривают до получения сиропа (I). 2,5 *г* I в 10 *мл* воды кипятят 2 часа с 4 *г* $C_6H_5NNH_2$ в спирте, спирт удаляют в вакууме. Остаток оставляют на 12 час. с эфиром при 0° и получают 2 *г* дифенилгидразона хитозы (II), т. пл. 144—145°, $[\alpha]^{20}D$ + 30°; 1,8 *г* II в 13 *г* 95%-ного спирта, 10 *мл* воды, 1,5 *г* C_6H_5CHO и 0,2 *г* C_6H_5COOH кипятят 5 час., спирт отгоняют в вакууме. Остаток в 10 *мл* воды промывают 3 раза 10 *мл* эфира и упаривают, получают хитозу (III), выход 0,6 *г*, жидкость, $[\alpha]^{20}D$ + 70,8° (10 мин.) → 53,8° (30 мин.) → 21,9° (1 час). При окислении $NaJO_4$ III поглощает 1 моль HJO_4, однако не образует ни HCOOH, ни HCHO. При каталитич. восстановлении скелетным Ni (100°, 80 *ат*) I дает жидкий гидрированный продукт (IV). 1,4 *г* IV в 30 *мл* C_5H_5N выдерживают 2 дня с 5 *г* $(C_6H_5)_3CCl$, затем выливают в 400 *мл* ледяной воды. Осадок поглощают 30 *мл* CH_3OH, добавляют воду и оставляют при 0° для выделения 2,5-ангидро-1,6-дитритил-D-маннита, выход 1 *г*, т. пл. 149° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{24}D$ + 60,66°. Аналогично из IV получают 2,5-ангидро-1,6-дитолуолсульфонил-D-маннит (V), т. пл. 133,5° (из 30%-ного спирта), $[\alpha]^{23}D$ + 9,6°; 1 *г* V в 20 *мл* C_6H_6 встряхивают с 1,9 *г* $Pb(OCOCH_3)_4$ 24 часа, фильтруют, фильтрат промывают водой, обезвоживают $CaCl_2$, C_6H_6 удаляют, получают 3,3′-$(CH_3C_6H_4SO_2)_2$— эфир 2,2′-ди-(D-$CH_2OHCHOHCHO$), жидкость, $[\alpha]^{25}D$ 50,16°. Таким образом, установлено что хитоза — 2,5-ангидро-D-аминоза.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 21, 14649. K. Kitsuta

51348. Замещенные силилпроизводные пектина и глюкозы. Х е н г л е й н, Ш е й н о с т (Substituierte Silylderivate des Pektins und der Glucose. H e n g l e i n F. A., S c h e i n o s t K.), Makromolek. Chem., 1956, **21**, № 1, 59—73 (нем.; рез. англ.)

Изучены р-ции взаимодействия пектина (I) с $SiCl_4$, алкил- и арилхлорсиланами в присутствии пиридина и формамида; метод позволяет во многих случаях почти полностью заместить активные Н-атомы I

кремневой к-той или замещ. силильными группами. Приведены условия получения R-силилпектинов: R^1 = = триметил, R^2 = трифенил, R^3 = полидиметил, R^4 = = полидифенил, и кремнекислого эфира **I**; приведен состав полученных соединений и их свойства. Описано получение пента-(триметилсилил)-D-глюкозы (**II**), выход 80%. ИК-спектр указывает на нециклич. строение **II**; масло, т. кип. 135—140°/0 007 *мм*, 310°/760 *мм*, $n^{20}D$ 1,4412, d_{20} 0,9592, $[\alpha]^{20}D$ + 30,59° (*c* 3 и 11; циклогексан). Соединения сахаров типа **II** позволяют очищать их перегонкой и выделять свободные сахара в чистом виде путем гидролиза (ср. РЖХим, 1957, 37901). Л. Михайлова

51349. Специфичность химического и ферментативного окисления аномеров глюкозы. Бентли (Specificity in chemical and enzymatic oxidations of glucose anomers. Bentley Ronald), Nature, 1955, **176**, № 4488, 870—873 (англ.)

При хим. и ферментативном окислении глюкозы (**I**) и метилглюкозидов β-аномеры окисляются скорее, чем α. Сделана попытка использовать конформационный анализ для истолкования специфичности и механизма хим. и биохим. окисления **I**-β. В **I**-α имеется *П*-ОН-группа при $C_{(1)}$, менее реакционноспособная нежели соответствующая *Э*-ОН группа в **I**-β. Это распространяется и на производные, в которых ОН при $C_{(1)}$ замещен. Стадией, определяющей скорость р-ции **I** с бромом является воздействие электрофильного брома на ОН при $C_{(1)}$. Предполагается, что окисление бромом идет через образование промежуточного гипобромита: >CH—O—Br→>CH—O–Br+ >C=O+HBr. При ферментативном окислении электрофильная сторона поверхности фермента атакует *Э*-ОН с образованием промежуточного комплекса. Конечным этапом р-ции является переход H+ от комплекса к другой реакционноспособной стороне фермента. Р-ция может быть истолкована также с точки зрения радикального механизма. Библ. 35 назв. Е. Алексеева

51350. Производные D-глюкодиальдогексозы. Мак-Дональд, Фишер (Derivatives of D-glucodialdohexose. MacDonald D. L., Fischer Hermann O. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 19, 5025—5026 (англ.)

По р-ции Нефа из 1 : 2-изопропилиден-6-дезокси-6-нитро-D-глюкозы (**I**) получен тетраэтил-*бис*-меркапталь-D-глюкодиальдогексозы (**II**). Р-р 5 *г* **I** в 25 *мл* 1 н. 6 NaOH прибавляют к 25 *мл* конц. HCl (к-ты) (15 мин., 20°), насыщают HCl (газом) (0°), прибавляют 12,5 *мл* C_2H_5SH (**III**) (0°), выливают в лед, выход **II** 47.5%, т. пл. 80—81° (из водн. CH_3OH, 1 : 1), $[\alpha]^{14}D$ + 8° (*c* 2; ацетон). Тетраацетат **II**, т. пл. 70—71° (из пентана), $[\alpha]^{24}D$ — 13,5° (*c* 2; CH_3OH). **II** получен также восстановлением D-глюкуронолактона $NaBH_4$ и действием **III**, выход 11,6%. Е. Алексеева

51351. Реакция 2-дезокси-2-ацетамидо-D-глюкозы с этантиолом и соляной кислотой. Хаф, Таха (The reaction of 2-acetamido-2-deoxy-D-glucose with ethanethiol and hydrochloric acid. Hough L., Taha Mahmoud I.), J. Chem. Soc., 1956, July, 2042—2048 (англ.)

При встряхивании 2-дезокси-2-ацетамидо-D-глюкозы с конц. HCl и этантиолом в течение 24 час. получены: 24,3% диэтилдитиоацеталя 2-дезокси-2-ацетамидо-D-глюкозы, т. пл. 132° (из CH_3OH-эф.) $[\alpha]$ *D* — 29,3° (*c* 1.5); 2-дезокси-2-ацетамидо-D-глюкопиранозилтиоэтан (**I**) — 9,5%, α-**I**, т. пл. 228° (из CH_3OH-эф.), $[\alpha]$ *D* + 175° (*c* 0,8), и 16.7% β-**I**, т. пл. 215° (из CH_3OH), $[\alpha]$ *D* — 55° (*c* 1,0); 28,8% хлоргидрата D-глюкозамина. Показано, что в условиях р-ции устанавливается равновесие между продуктами. Разделение произведено на целлюлозе, α-и β-формы **I** при ацетилировании образуют 2-дезокси-2-ацетамидотриацетил-D-глюкопиранозилтиоэтан (**II**), α-**II**, т. пл. 73° (из эф.), $[\alpha]$ *D* + 151,5° (*c* 2,79; CH_3OH), и β-**II**, т. пл. 181° (из эф.), $[\alpha]$ *D* — 38° (*c* 1,0; CH_3OH). β-**II** синтезирован также из 2-дезокси-2-ацетамидотетраацетил-α-D-глюкозы и этантиола в присутствии $ZnCl_2$; обращение конфигурации в этом случае объясняется образованием иона с участием соседней $NHCOCH_3$-группы у $C_{(2)}$ α-**I** восстановлен скелетным Ni в 2-дезокси-2-ацетамидо-1 5-ангидро-D-сорбит, т. пл. 190° (из CH_3OH-эф.); триацетат. т. пл. 164° (из эф.). β-**I** в этих условиях дает только 2-дезокси-2-ацетамидо-D-глюкозу. Из β-**I** получено 6-трифенилметильное производное, т. пл. 95° (из CH_3OH). Метанолиз β-**II** с $HgCl_2$ и $CaCO_3$ дает 2-дезокси-2-ацетамидотриацетил-β-D-метилглюкозид (**III**), т. пл. 160° (из эф.), $[\alpha]$ *D* —21° (*c* 2,7; CH_3OH); сохранение конфигурации объясняется образованием иона с участием $NHCOCH_3$-группы. Деацетилирование **III** дает 2-дезокси-2-ацетамидо-β-D-метилглюкопиранозид и небольшое кол-во α-аномера; α-**II** метанолизу не подвергается. Приведены данные по окислению полученных и других родственных в-в $NaJO_4$. Для сравнения получен 1,1-ди-(этилтио)-этан-2-ол из гликолевого альдегида, т. кип. 240° (т-ра бани) при 15 *мм*. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 4495. В. Векслер

51352. Восстановление алюмогидридом лития амидов 3 : 4,5 : 6-диизопропилиден-D-глюконовой и диизопропилиденгалактуроновой кислот. Морган, Вулфром (Lithium aluminum hydride reduction of 3,4,5,6-di-O-isopropylidene-D-gluconamide and di-O-isopropylidene-galactaramide. Morgan J. W. W., Wolfrom M. L.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 11, 2496—2497 (англ.)

Амид 3 : 4,5 : 6-диизопропилиден-D-глюконовой к-ты (**I**) синтезирован двумя способами. Из D-глюко δ-лактона получены триизопропилиден D-глюконовая к-та (**II**), т. пл. 109° (из гексана), $[\alpha]^{32}D$ + 34° (*c* 2,2; хлф.), $[\alpha]^{23}D$ + 31 5° (*c* 1,8; сп.) и 3 : 4,5 : 6-диизопропилиден-D-глюконовая к-та (**III**), т. пл. 157—158° (из эф.-гексана), $[\alpha]^{24}D$ + 13° (*c* 2; сп.); **III**, в отличие от **II**, нерастворим в гексане. **II** с р-ром NH_3 в CH_3OH при 0° превращается в **I** (из 20,5 *г* **II** — 9,5 *г* **I**), который промывают эфиром и гексаном. **I** получен также при действии диазометана на **III** с последующим расщеплением NH_3 образующегося метилового эфира (1 *г* **I** и 3 *г* **III**). **I** имеет т. пл. 151—152° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ + 31° (*c* 1,4; хлф.), $[\alpha]^{20}D$ +32° (*c* 1,1; вода). При восстановлении **I** в эфир. р-ре $LiAlH_4$ получен сироп, который растворен в эфире, нейтрализован HCl-C_2H_5OH. Выход хлоргидрата 1-амино-1-дезокси-3 : 4,5 : 6-диизопропилиденсорбита 58%, т. пл. 132—133° (из эф.-CH_3OH), $[\alpha]^{21}D$ + 9° (*c* 1,6; сп.). Амид диизопропилиденгалактуроновой к-ты (**IV**) получен при действии NH_3 в р-ре CH_3OH на диэтилдиизопропилиденгалактарат, т. пл. 229—230° (из сп.). Восстановлением **IV** $LiAlH_4$ и обработкой HCl-C_2H_5OH получен дихлоргидрат 1,6-диамино-1,6-дидезоксидиизопропилидендульцита (**V**), выход 45%; **V** очищен переосаждением эфиром из спирта, разлагается выше 200°. При нейтр-ции эфирного р-ра HCl-газом получен дихлоргидрат 1,6-диамино-1,6-дидезоксидульцита (0,55 *г* из 5 *г* **IV**), кристаллизуется из водн. спирта, разлагается выше 220°. Из **IV** действием *п*-толуолсульфохлорида получен 1,6-диамино-1,6-дидезоксидиизопропилиден-N,N′-дитозилдульцит, т. пл. 210—211° (из сп.-ацетона). В. Векслер

51353. Избирательное замещение в сахарозе. Получение 1′,4,6′-триметилсахарозы. Мак-Кьюэн, Серениус, Хейуорд (Selective substitution in sucrose. I. The synthesis of 1′,4,6′-tri-O-methyl sucrose. McKeown G. G., Serenius R. S. E., Hayward L. D.), Canad. J. Chem., 1957, **35**, № 1, 28—36 (англ.)

С целью получения производных сахарозы (**I**) с блокированными вторичными ОН-группами синтези-

рована действием на **I** трифенилхлорметана в пиридине (~20°, 48 часов) и затем уксусного ангидрида три-(трифенилметил)-пентаацетилсахароза (**II**), выход 45%; при кипячении **II** с лед. CH_3COOH с добавкой 2% воды получен дигидрат пентаацетилсахарозы (**III**), выход 55%. т. пл. 155—156°, $[\alpha]^{22}D$ + 22,0° (*c*, 3,1; $CHCl_3$). **III** получен также гидрированием **II** в лед. CH_3COOH над PtO_2 при 40—50°, выход 27%. При метилировании **III** в сухом ацетоне $CH_3J \cdot Ag_2O$ в присутствии $CaSO_4$ получена триметилпентаацетилсахароза (**IV**), $[\alpha]^{24}D$ + 57,7° (*c*, 3, 72; $CHCl_3$), деацетилированием **IV** в водн. CH_3OH анионообменной смолой получена смесь триметилсахарозы (**V**), выход 75%, $[\alpha]^{24}D$ + 67,6° (*c*, 1,74; вода), диметилсахарозы (25%) и следов монометилсахарозы. При гидролизе **V** 1%-ной CH_3COOH выделены 4-метил-D-глюкоза и 1,6-диметил-D-фруктофураноза, $[\alpha]^{24}D$ + 17,4° (*c*, 1,84; вода). Таким образом **V** представляет собой 1′,4,6′-триметилсахарозу; этот вывод подтверждается окислением **V**, причем расходуется 2 моля $NaJO_4$ на 1 моль **V**, HCOOH не выделяется. Предположено, что при метилировании **III** происходит миграция ацетильной группы в глюкозном остатке от $C_{(4)}$ к $C_{(6)}$ Г. Зарубинский

51354. Образование 2 : 1′, 1 : 2′-диангидрида дифруктофуранозы из полифруктозанов и его структурное значение. Богс, Смит (The formation of difructofuranose-2,1′ : 1,2′-dianhydride from polyfructosans and its structural significance. Boggs L. A., Smith F.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 9, 1878—1880 (англ.)

Ранее было показано, что триацетат инулина (**I**) при действии дымящей HNO_3 дает 2 : 1′-1 : 2′-диангидрид гексаацетилдифруктофуранозы (**II**), что можно представить, как результат действия протона на глюкозидный кислород ангидрофруктофуранозной цепи **I** с расщеплением молекулы и образованием промежуточного карбониевого иона; далее либо присоединяется ион NO_3^-, либо замыкается кольцо с образованием **II**. Кислотный гидролиз **I** также описывается приведенным механизмом. В условиях гидролиза возможна нейтр-ция карбониевого иона путем захвата иона O^-, или замыкания кольца с образованием диангидридов. Низкий выход диангидридов (5%) показывает, что первое направление доминирует. Обработка октаацетата сахарозы дымящей HNO_3 дает 1-нитротетраацетил-β-D-глюкозу, т. пл. 150—151°, но **II** не получен. Л. Фельдштейн

51355. Синтез трисахарида с разветвленной цепью. Клемер (Synthese eines Trisaccharids mit verzweigter Kette. Klemer Almuth), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2583—2588 (нем.)

Исходя из β-метилцеллобиозида (**I**) синтезирован трисахарид с разветвленной цепью, β-метил-6-(β-D глюкозидо < 1,5 >)-4′,6′-этилиденцеллобиозид (**II**). Строение **II** доказано как ходом синтеза, так и на основании исследования продуктов гидролиза октаметильного производного **II**. 5 *г* **I** взбалтывают 20 час. с 28 *мл* паральдегида и 0,07 *мл* конц. H_2SO_4; осадок отделяют, приливают к нему 50 *мл* воды (0°) и 5 *мл* насыщ. р-ра $NaHCO_3$, нагревают на бане до растворения, очищают углем, добавляют равный объем CH_3OH (0°), выход β-метил-4′,6′-этилиденцеллобиозида (**III**) 81%, т. пл. 279—281° (разл.; из 50%-ного сп.). 0,14 *г* **III** ацетилируют $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (40 час.), выход β-метил-2,3,6,2′,3′-пентаацетил-4′,6′-этилиденцеллобиозида 66%, т. пл. 170—172° (из сп.), $[\alpha]^{21}D$ — 45° (*c* 1; хлф.). Суспензию 5 *г* **III** в 30 *мл* абс. пиридина нагревают с 4 *г* тритилхлорида (100°, 7 час.), охлаждают (0°), разбавляют смесью 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 40 *мл* абс. пиридина, через 36 час. (20°) выделяют β-метил-2,3,2′,3′-тетраацетил-6-тритил-4′,6′-этилиденцеллобиозид (**IV**), выход 77%, т. пл. 125—130° (из сп.), $[\alpha]^{20}D$ — 23° (*c* 1; хлф.). К р-ру 2 *г* **IV** (высушен в вакууме, 56°, P_2O_5) в 20 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют (0°) 0,8 *мл* насыщ. (0°) р-ра HBr в лед. CH_3COOH, взбалтывают, отделяют тритилбромид, фильтрат взбалтывают со смесью 25 *мл* $CHCl_3$ с равным кол-вом льда; $CHCl_3$ промывают, сушат, выпаривают в вакууме (30°), остаток растворяют в 4 *мл* $CHCl_3$, прибавляют 6 *мл* абс. эфира, охлаждают; выход β-метил-2,3,2′,3′-тетраацетил-4′,6′-этилиденцеллобиозида (**V**) 72%, т. пл. 239—241° (из сп.), $[\alpha]D$ —56,8° (хлф.). При получении **IV** из **V** выход 91%. В склянке темного стекла взбалтывают несколько часов р-р 2,2 *г* **V** в 13 *мл* абс. $CHCl_3$, 2,7 *г* Ag_2O, 10 *г* $CaSO_4$ и несколько стеклянных бус, прибавляют 0,15 *г* J_2 и р-р 1,35 *г* ацетобромглюкозы в 6,8 *мл* абс. $CHCl_3$, взбалтывают 2 дня; фильтрат выпаривают в вакууме (30°), сироп растворяют в 10 *мл* спирта, р-р по каплям при перемешивании прибавляют к 100 *мл* воды, выход β-метил-6-(β- -глюкозидо)-октаацетил-4′,6′-этилиденцеллобиозида (**VI**) 8,3%, т. пл. 139—141°, $[\alpha]^{23}D$—35,6° (*c* 1; хлф.). 0,4 *г* **VI** суспендируют в 1,6 *мл* абс. CH_3OH и дезацетилируют добавлением 0,6 *мл* 0,1 н. CH_3ONa, выход **II** 97%, т. пл. 234° (из 90%-ного CH_3OH), $[\alpha]^{20}D$ — 36,8° (*c* 1,11; вода). 0,18 *г* **II** метилируют $(CH_3)_2SO_4$, затем $CH_3J + Ag_2O$, выход октаметил-**II** (**VII**) 77%, т. пл. 175° (из $CHCl_3$ + петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ —31,5° (*c* I; хлф.). **VII** гидролизуют (100°, 7 час.) 5%-ной HCl; гидролизат, освобожденный от HCl, хроматографируют на бумаге; обнаружены: 2,3-диметил-D-глюкоза (**VIII**), 2,3,4,6-тетраметил-D-глюкоза (идентифицированы в форме анилидов). Метилированием **III** $(CH_3)_2SO_4$, затем $CH_3J + Ag_2O$ получают 2,3,6,2′,3′-пентаметил-**III** (**IX**), выход 81%, т. пл. 141° (из абс. эф. + петр. эф.), $[\alpha]^{22}D$ — 30,5° (*c* 1; хлф.). В продуктах гидролиза **IX** хроматографией на бумаге обнаружены **VIII** и 2,3,6-триметил-D-глюкоза.

Е. Алексеева

51356. Конфигурация глюкозидных связей в олигосахаридах. I. Применение окислительного метода Джексона и Хэдсона к восстанавливающим дисахаридам. Чарлсон, Перлин (The configuration of glycosidic linkages in oligosaccharides. I. Application of Jackson and Hudson's oxidation method to reducing disaccharides. Charlson A. J., Perlin A. S.), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 12, 1804—1810 (англ.)

Предложен метод установления конфигурации глюкозидной связи (ГС) в дисахаридах (ДС), заключающийся в измерении оптич. активности продуктов окисления $NaJO_4$ или $Pb(CH_3COO)_4$. При подобном окислении все ДС, имеющие, напр., β-1 → 6 ГС, образуют триальдегиды (ТА), состоящие из остатка диальдегида (ДА) (за счет нередуцирующего звена ДС), соединенного с остатком гликолевого альдегида (за счет редуцирующего звена ДС). Знак вращения полученных ТА определяется конфигурацией единственного ассиметрич. атома С в остатке ДА. Таким образом, продукты окисления ДС с β-1→ 6 ГС и α-1→6 ГС будут обладать противоположными знаками вращения, что позволяет отнести конфигурацию исследуемого ДС к α- или β-ряду. Метод экспериментально подтвержден для ДС с 1 → 6 и 1→ 4 ГС, но непригоден для ДС с 1 → 2 и 1 → 5 ГС, вследствие симметричности обоих частей образующихся ТА. А. Лютенберг

51357. Химический синтез полисахаридов. Часть I. Синтез гентиодекстринов. Хак, Уилан (The chemical synthesis of polysaccharides. Part I. Synthesis of gentiodextrins. Haq S., Whelan W. J.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4543—4549 (англ.)

Исследована р-ция полимеризации 2,3,4-триацетил-α-D-глюкопиранозилбромида (**I**). Р-р 35 *г* в 150 *мл* $CHCl_3$ в смеси с 50 *г* $CaSO_4$, 18 *г* Ag_2O, 1 *г* йода (ката-

лизатор) взбалтывают 9 дней в темноте, при 2—4°. Добавляют 10 *г* Ag_2O, 20 *мл* CH_3OH, взбалтывают ~ 12 час., фильтрат выпаривают, остаток омыляют $(CH_3O)_2Ba$. Деацетилированный продукт фракционируют на смеси угля с целитом и очищают хроматографией на бумаге и ионофорезом на бумаге. Выделены глюкоза, левоглюкозан и олигосахариды ряда гентиобиозы (биоза — пентаоза); гентиопентаоза, $[\alpha]D$ —25°,9 (вода); ацетат, т. пл. 230—231°; $[\alpha]D$ 13,2° ($CHCl_3$); гентиогексаоза, $[\alpha]D$ —28° (вода). На основании гидролиза эмульсином установлена β-связь между структурными единицами. Е. Алексеева

51358. Состав камеди *Hakea acicularis*. Стивен (The composition of *Hakea acicularis* gum. Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4487—4490 (англ.)

Полисахаридная камедь коры *Hakea acicularis* (Южная Африка, Австралия) имеет кислотный экв. вес ~2000 и при гидролизе дает L-арабинозу (19%), D-ксилозу (8%), D-галактозу (58%), D-маннозу **(I)** (7%) и D-глюкуроновую к-ту **(II)** (8%). Нейтр. дисахариды не получены. Выделена альдобиуроновая к-та (2-β-D-глюкуронозил-D-манноза). Таким образом остатки **I** и **II** связаны между собой так же, как в гумми-гатти и камедях дамасской сливы и вишни. Вся **I**, очевидно, связана с **II** в положении $C_{(2)}$. Л. Май

51359. Исследование в области углеводов. Часть V. Исследование камеди *Acacia catechu*. Халйалкар, Ингл, Бхиде (Studies in carbohydrates. Part V. Investigation of the gum from *Acacia catechu*. Hulyalkar R. K., Ingle T. R., Bhide B. V.), J. Indian Chem. Soc., 1956, **33**, № 12, 861—863 (англ.)

Изучен состав камеди *Acacia catechu*. При гидролизе (10%-ной H_2SO_4 выделены L-арабиноза **(I)**, D-галактоза **II**), L-рамноза **(III)** и альдобиуроновая к-та **(IV)**. После исчерпывающего метилирования **IV** и гидролиза выделены 2,3,4-триметил-D-галактоза и 2,3,4-триметил-D-глюкуроновая к-та. Таким образом, **IV** представляет собой 6-β-D-глюкуронозил-D-галактозу. Полиуронид, входящий в состав камеди, содержит **I**, **II**, **III** и глюкуроновую к-ту в отношениях 4 : 9 : 3 : 3.
Часть IV см. РЖХим, 1957, 34473. Л. Михайлова

51360. Полисахариды морских красных водорослей. Часть I. *Gracilaria confervoides*. Клингман, Нанн, Стивен (Red-seaweed polysaccharides. Part I. *Gracilaria confervoides*. Clingman A. L., Nunn J. R., Stephen A. M.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 197—203 (англ.)

Агар из *Gracilaria confervoides* (A) подвергли частичному кислотному гидролизу (0,1 н. H_2SO_4, 100°) гидролизат восстановили $NaBH_4$ и выделили 3 : 6-ангидро-4-β-D галактопиранозил-L-галактит **(I)**. Частичный метанолиз агара (1%-ный р-р HCl в CH_3OH, кипячение 1 час) привел к образованию диметилацеталя 3 : 6-ангидро-4-β-D-галактопиранозил-L-галактозы **(II)**. Гидролиз **II** дает агаробиозу **(III)**; восстановление **II** дает **I**. А построен из остатков **III**, образующих неразветвленную цепь и связанных между собою, по-видимому, в положении 1→3; т. пл. **I** 174° (из CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ — 15° (*c* 1,2; вода), гексаацетат **II**, т. пл. 137,5—138,5° (из CH_3OH), $[\alpha]^{18}D$ 13,5° (*c* 1,2; бзл.). Е. Алексеева

51361. О составных частях цикория. IV. Краткое сообщение. Гидролиз инулина и сахарозы посредством франконита KL. Цинке, Хольцер, Шмерлайб (Über Inhaltsstoffe der Zichorie. IV. Kurze Mitteilung: Die Hydrolyse von Inulin und Rohrzucker mit Frankonit KL. Zinke A., Holzer K., Schmerlaib G.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 6, 794—798 (нем.)

Кислая, отбельная земля франконит KL (Ф) очищена кипячением (5 раз по 1 часу) с 6-кратным кол-вом воды и последующим промыванием водой; во втором фильтрате Cl^- не найдены, pH пятого фильтрата 5,86. Р-р 5 *г* чистейшего инулина **(I)** или сахарозы **(II)** в 20 *мл* горячей воды нагревают с 2,5 *г* очищ. Ф (100°, 4 часа). В гидролизате **I** найдена только фруктоза **(III)**, в гидролизате **II** обнаружены глюкоза и **III**. Скорость гидролиза **I** зависит от кол-ва Ф. При 80° полный гидролиз наступает: с 50% Ф через 2 часа 40 мин., с 20% Ф через 3—4 часа; с 10 или 5% Ф через 4 часа гидролиз неполный. При продолжительном кипячении мальтозы, растворимого или обыкновенного крахмала с Ф гидролиз не имеет места. Сообщение II см. РЖХим, 1954, 46391. А. Лютенберг

51362. Синтез 22,23-дигидроизосквалена. Мондон (Die Synthese des 22.23-Dihydroisosqualens. Mondon Albert), Chem. Ber., 1956, **89**, № 12, 2750—2756 (нем.)

С целью изучения р-ции циклизации в ряду сквалена синтезирован 22,23-дигидроизосквален **(I)**. Метилгептанон **(II)** превращают, через 2,3-дигидродегидролиналоол **(III)** и 2,3-дигидролиналоол **(IV)** в 2,3-дигидрогеранилбромид, образующий при конденсации с Na-малоновым эфиром диэтиловый эфир **(V)** 2,3-дигидрогеранилмалоновой к-ты **(VI)**. При декарбоксилировании **VI** дает смесь 2,3-дигидрогеранилуксусной к-ты **(VII)** и лактона **(VIII)**, превращающуюся при восстановлении с $LiAlH_4$ в смесь 2,3-дигидробисгомогераниола **(IX)** и 5,10-диметилдекандиола-1,5 **(X)**. Полученное из **IX** Mg-органич. производное 2,3-дигидробисгомогеранилбромида **(XI** — бромид) при конденсации с фарнецилацетоном **(XII)** дает 22,23-дигидроизосквaленовый спирт **(XIII)**, дегидратация которого приводит к **I** (по-видимому, в виде смеси изомеров, отличающихся положением двойной связи). В охлажд. смесь 205 *г* **II** и 150 *г* порошковидного $NaNH_2$ в 2 *л* абс. эфира вводят (60 час.) C_2H_2. После обычной обработки получают **III**, выход 91,5%, т. кип. 77,5—79,5°, $n^{21}D$ 1,4399, d_4^{20} 0,8515. 70 *г* **III** гидрируют с катализатором Линдлара в присутствии хинолина в среде петр. эфира до **IV**, выход 95%, т. кип. 76—76,5°/9 *мм*, $n^{21}D$ 1,4411, d_4^{21} 0,8355. К р-ру 142,5 *г* **IV** и 1 *мл* пиридина в 150 *мл* петр. эфира добавляют при 0° 99 *г* PBr_3, перемешивают 15 час. при охлаждении, продукт р-ции добавляют к охлажд. р-ру 21 *г* Na-малонового эфира (из 21 *г* Na) в абс. спирте, содержащем NaJ, смесь перемешивают 15 час. при 0° и 2 часа при 100°. После обработки выделяют **V**, выход 78%, т. кип. 110°/0,05 *мм*, $n^{22}D$ 1,4466, d_4^{22} 0,9557. Омылением **V** (водно-спирт. KOH, 2 часа без нагревания) получают **VI**, выход 100%, т. пл. 38°. 81,2 *г* **VI** и 10 *г* стеклянного порошка нагревают в вакууме 75 мин. при 145—160°. Для отделения **VIII** продукт р-ции (66 *г*) встряхивают с р-ром $NaHCO_3$, экстрагируют эфиром, к водн. р-ру добавляют петр. эфир и подкисляют. Выделяют **VII**, S-бензилтиурониевая соль, т. пл. 131° (из водн. сп.). 39,5 *г* **VII** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (20°, 5 час.) до **IX**, выход 84%, т. кип. 80°/0,1 *мм*, $n^{21,5}D$ 1,4561, $d_4^{21,5}$ 0, 8412. При восстановлении неочищ. **VII** наряду с **IX** выделяют **X**, т. кип. 120°/0,1 *мм*. При озонировании 1,8 *г* **IX** (этилацетат, —30°, 2 часа) и последующем гидрировании с 0,5%-ным $Pd/CaCO_3$ получают 0,76 *г* **II**. 28,6 *г* **IX** бромируют (как **IV**) до **XI**, выход 79%, т. кип. 64—65°/0,02 *мм*, $n^{19}D$ 1,4732. Р-р Mg-производного **XI** (из 1,25 *г* Mg и 12,35 *г* **XI**) в эфире добавляют

при 20° к эфир. р-ру 10,5 *г* **XII**, смесь перемешивают 15 час. После обычной обработки разгонкой в атмосфере N_2 выделяют **XIII**, выход 50,5%, т. кип. 160° (т-ра бани)/10^{-4} *мм*, $n^{21}D$ 1,4872, d_4^{21} 0,8715, и 2,6-диметилдецен-6, т. кип. 76°/9 *мм*, $n^{18}D$ 1,4372. К р-ру 3,8 *г* **XIII** в 12 *мл* абс. пиридина добавляют смесь 3 *мл* $POCl_3$ и 14 *мл* абс. пиридина, через 12 час. добавляют лед. и петр. эфиром извлекают **I**, выход 79,5%, т. кип. 170° (т-ра бани)/0,01 *мм*, $n^{18}D$ 1,4886, d_4^{18} 0,8582; пентагидрохлорид **I** (**XIV**) (HCl-газ в ацетоне, 6 час. в холодильнике), т. пл. 111—114° (из ацетона). **XIV** получают также непосредственно из **XIII**). Л. Бергельсон

51363. О *п*-ментатриене-1,5,8(9) и пиролизе его в дегидрооцимен. Альдер, Шумахер (Über das *p*-Menthatrien-(1,5,8(9)) und seine Pyrolyse zum Dehydro-ocimen. Alder Kurt, Schumacher Marianne), Chem. Ber., 1956, **89**, № 11, 2485—2497 (нем.)

Из *d* (+)-карвона описанным ранее методом (РЖХим, 1954, 41235) получают *d-цис*-карвеол (**I**), т. кип. 111—112°/13 *мм*. При дегидратации с $KHSO_4$ (100°) **I** (90 *г*) превращается в ментатриен-1,5,8(9) (**II**), выход 60—65 *г*, т. кип. 65—66,5°/14 *мм*, d_4^{20} 0,8656, $n^{20}D$ 1,4883, из которого нагреванием с 5%-ной HCl в CH_3COOH получают кумол. При гидрировании **II** (Pt, лед. CH_3COOH) получают *п*-ментан; а при озонировании **II** выделяют CH_2O. Нагреванием 6,5 *г* **II** в 10 *мл* $CH_3C_6H_5$ (15 час., 140°) с $CH_3OCOC{\equiv}CCOOCH_3$ (**III**) получают аддукт (**IV**), т. кип. 90—120°/0,04 *мм*. При омылении **IV** распадается, образуя 4-метил-*о*-фталевую к-ту (**V**), т. пл. 159°, и изопрен, который, реагируя с **III**, дает 3,6-дигидропроизводное **V**, т. пл. 216° (из этилацетата). Аддукт **II** с *о*-нафтахиноном (**VI**-аддукт) (кипячение 6—7 час. в C_6H_6), т. пл. 90—91° (из CH_3OH), распадается при пропускании воздуха через р-р **VI** в 17%-ном метанольном KOH, образуя изопрен и 2-метилантрахинон, т. пл. 174—175° (из сп.). Аддукт **II** с малеиновым ангидридом (МА) (**VII**-аддукт) (эфир, кипячение 3—4 часа или 48 час. при 20°), т. пл. 89—90° (из этилацетата-петр. эф.) дает при обработке 50%-ной H_2SO_4 (2—3 дня в диоксане) монолактон (**VIII**), т. пл. 184—185° (из этилацетата); монометиловый эфир **VIII** (**IX**), т. пл. 128—129° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично из дигидропроизводного **VII** (т. пл. 91—92°) получают монолактон с т. пл. 220°. При озонолизе **VIII** выделены ацетон и кетокислота $C_{11}H_{12}O_5$, т. пл. 215° (из этилацетата); монометиловый эфир, т. пл. 168° (из CH_3OH). Предположение авторов об *эндо-цис*-конфигурации обеих COOH-групп в **VII** и соответствующей к-те (**VIIa**) подверждено получением дилактона (**X**), т. пл. 158° (из этилацетата) последовательной обработкой **IX** 10%-ным C_2H_5ONa и 50%-ной H_2SO_4, и дилактона, т. пл. 164—165°, аналогичным способом из диметилового эфира **VIIa** через *транс*-кислоту, т. пл. 256°. Пиролизом 105 *г* **II** при 520—540° получают дегидрооцимен (**XI**) (выход 100 *г*) (неочищ.), т. кип. 36—72°/13 *мм*, d_4^{20} 0,8671, $n^{20}D$ 1,4959. Первичный аддукт **XI** с МА (**XII** — аддукт) изомеризуется со сдвигом двойной связи в сопряженное положение и подвергается внутренней диеновой конденсации, превращаясь в 4,7-диметилоктагидронафталиндикарбоновую-1,2 к-ту (**XIII**), т. пл. 191°; дигидропроизводное **XIII**, т. пл. 177—178° (из этилацетата). *о*-Нафтохинон с **XI** дает аддукт (**XIV**), который переходит в 2,3-диметилоктагидробензантрахинон-1,2 (**XV**), т. пл. 115—116° (из CH_3OH)). При дегидрировании с S (180—200°) **XIII** дает 4,7-диметилнафталиндикарбоновую-1,2 к-ту (**XVI**), т. пл. 213—214°; ангидрид [кипячение с $(CH_3CO)_2O$], т. пл. 235—236°; диметиловый эфир, т. пл. 127—128° (из петр. эф.). Полученный окислением **XV** воздухом в щелочном р-ре 2,3-диметилдигидробензантрахинон-1,2, т. пл. 145—146°, при дегидрировании с S (170—190°) переходит в 2,3-диметилбензантрахинон-1,2 (**XVII**), т. пл. 205°. 0,5 *г* **XVI** окисляют конц. HNO_3 в бензпентакарбоновую к-ту (16 час., 140°); пентаметиловый эфир, т. пл. 147—148° (из CH_3OH или этилацетата-петр. эф.). Аналогично (7 час., 200°) 0,5 *г* **XVII** дают 1,2,3-антрахинонтрикарбоновую к-ту, т. пл. 280°; триметиловый эфир, т. пл. 184—185°. Эти данные, а также образование CH_2O при озонировании **XII** и **XIV** свидетельствует о том, что **XII** является 3-(2-метилбутадиен-1,3-ил)-5-метил-1,2,3,6-тетрагидро-*о*-фталевым ангидридом, а **XIV** — 1-(2-метилбутадиен-1,3-ил)-3-метил-11,12-дигидроантрахиноном. Кипячением смеси **XVII** (1 ч.), CH_3COONa (2 ч.), Zn (3 ч.) и $(CH_3CO)_2O$ (10—15 ч.) получен ацетат $C_{24}H_{20}O_4$, т. пл. 175—176° (из этилацетата-петр. эф.), который при дегидрировании (воздух, щелочь) переходит в **XVII**. Приведены кривые УФ-спектра **XVII** и 1,2-бензантрахинона. Аддукт **XI** с **III** (3—4 часа при кипении), т. пл. 118—119° (из CH_3OH), дает при омылении к-ту, $C_{14}H_{14}O_4$, т. пл. 213—214° (из этилацетата); ангидрид, т. пл. 197—198° (из этилацетата), дегидрированием которой получен ангидрид **XVI**. С. Кустова

51364. Продукты превращения эйкарвона. Кемпбелл, Ислам, Рафаэл (Elaboration products of eucarvone. Campbell J. R. B., Islam A. M., Raphael R. A.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4096—4103 (англ.)

Описано превращение эйкарвона (**I**) в туйевую к-ту (**II**) и изучены продукты, образующиеся при окислении **I** посредством SeO_2. Восстановление **I** $LiAlH_4$ приводит к 2,6,6-триметилциклогептадиен-2,4-олу-1 (**II**), легко изомеризующемуся в присутствии следов H_2SO_4 в α-дигидроэйкарвон (**III**). В более жестких условиях **II** переходит в β-дигидроэйкарвон (**IV**), наряду с которым образуется немного 3,7,7-триметилциклогептатриена-1,3,5 (**V**). В тех же условиях **III** также превращается в **IV**. При дегидратации **II** посредством H_3BO_3 **V** является главным продуктом р-ции. Попытки превращения **II** в **V** через 7-хлор-1,5,5-триметилциклогептадиен-1,3 (**VI**) были безуспешны. Строение **II** подтверждено УФ-спектром, окислением до диметилмалоновой к-ты (**VII**) и гидрированием в 1,1,4-триметилциклогептан (**VIII**). При р-ции **V** с N-бромсукцинимидом получают 3-бромметил-7,7-диметилциклогептатриен-1,3,5 (**IX**), который при обработке ацетатом тетраэтиламмония (**X**) переходит в ацетат (**XI**) 3-оксиметил-7,7-диметилциклогептатриена-1,3,5 (**XII**). Окисление **XII** с CrO_3 приводит к **II**. При окислении **I** SeO_2 образуется 3,7,7-триметилбицикло-(4,1,0)-гептен-3-ол-5-он-2 (**XIII**), наряду с небольшим кол-вом 3,7,7-триметилбицикло-(4,1,3)-гептен-3-дионом-2,5 (**XIV**) и смеси фенолов, из которой 2-метил-6-изопропенилфенол был выделен в виде димера, 2'-окси-2,4,4,8,3'-пентаметилфлавана (**XV**). При окислении **III**

с SeO_2 получают смесь 2-окси-2,6,6-триметилциклогептен-4-она-1 (**XVI**) и 4-окси-2,6,6-триметилциклогептен-2-она-1 (**XVII**). Последний не окисляется HJO_4, при озонировании дает β,β-диметилглутаровую к-ту (**XVIII**), а при окислении с MnO_2 переходит в 2,6,6-триметилциклогептен-2-дион-1,4 (**XIX**). **XVI** не окисляется MnO_2 или $NaBiO_3$, но реагирует количественно с HJO_4 (1 моль) и при действии $KMnO_4$ дает α,α-диметилянтарную к-ту (**XX**). При дегидратации с H_3BO_3 **XVII** переходит в **I**. Полученные результаты показывают, что 7-CH_2-группа в **I** экранирована *гем*-диметильной группой. 20 *г* **I** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире при 20° до **II**, выход 92%, т. кип. 94—97°/10*мм*, $n^{28}D$ 1,4980; фенилуретан, т. пл. 110—111° (из петр. эф.). Во избежание изомеризации **II** необходимо вести обработку при т-ре < 5° и сокращать время контакта **II** с к-той. 2 *г* **II** перегоняют в присутствии капли 10%-ного р-ра H_2SO_4 в спирте, получают **III**, выход 86%, т. кип. 74—76°/9 *мм*, $n^{17}D$ 1,4686, семикарбазон (СК), т. пл. 188—189° (из водн. сп.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ) (получают в среде CH_3COOH), т. пл. 120—121° (из сп.). При получении ДНФГ в спирт. H_2SO_4 образуется ДНФГ **IV**. 5 *г* **II** перегоняют в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. Фракционированием дистиллата выделяют **IV**, выход 70%, т. кип. 78—79°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4777; СК, т. пл. 203—204° (разл., из водн. сп.); оксим, т. пл. 121—122° (из водн. сп.); ДНФГ, т. пл. 194—195° (из этилацетата). При кипячении 10 *г* **II** и 1 *мл* конц. H_2SO_4 в 25 *мл* спирта (45 мин.), получают **IV** с выходом 92%. К р-ру 5 *г* **II** и 6 *г* диметиланилина в 10 *мл* $CHCl_3$ добавляют 5 *г* $SOCl_2$ в $CHCl_3$ (0°, 30 мин.), смесь выдерживают 10 час. при —10°, выделяют **VI**, выход 70%, т. кип. 78—80°/8 *мм*, $n^{18}D$ 1,4992 (при хранении полимеризуется). Смесь 20 *г* **II** и 10 *г* H_3BO_3 нагревают медленно до образования гомог. р-ра и затем быстро до 350°. Разгонкой дистиллата выделяют **V**, выход 61%, т. кип. 62°/20 *мм*, $n^{20}D$ 1,4948, и **III**, выход 4,6 *г*. 1 *г* **V** и 0,8 *г* малеинового ангидрида нагревают в запаянной ампуле 3 часа при 100°, выделяют аддукт с т. пл. 112—114° (из сп.). 1 *г* **V** в C_6H_6 окисляют водн. $KMnO_4$, насыщ. CO_2, до **VII**, выход 60 *мг*, т. пл. 189—191° (разл.). Гидрированием **I** с Pd/C в спирте получают 2,6,6-триметилциклогептанон (**XXI**), т. кип. 79—80°/12 *мм*, $n^{19}D$ 1,4558; ДНФГ, т. пл. 137—137,5°. 3,5 *г* **XXI**, 5 *мл* 60%-ного гидразингидрата, 2,3 *г* NaOH и 20 *мл* диэтиленгликоля кипятят 2 часа, нагревают до 200° (с отгонкой летучих в-в), остаток кипятят 12 час. и объединяют с дистиллатом. После обычной обработки получают **VIII**, выход 59%, т. кип. 72—72,5°/35 *мм*, $n^{15}D$ 1,4438. 1,32 *г* **V** гидрируют с PtO_2 в среде CH_3COOH до **VIII**, выход 1,1 *г*. Смесь 1 *г* **V**, 10 *мл* CCl_4 и 1,3 *г* N-бромсукцинимида кипятят 20 мин. в присутствии $(C_6H_5CO)_2O_2$; охлаждают, отфильтровывают сукцинимид (97%). Полученный **IX** (1,5 *г*) добавляют к р-ру 5 *г* **X** в ацетоне (при <5°), смесь выдерживают 12 час., фильтруют и выделяют **XI**, выход 1 *г*, т. кип. 94—97°/12 *мм*, $n^{19}D$ 1,5435. Гидролиз **XI** (CH_3ONa в CH_3OH, 20°, 18 час.) приводит к **XII**, т. кип. 100—102°/12 *мм*, $n^{19,5}D$ 1,5200. 0,35 *г* **XII** окисляют CrO_3 (0,31 *г*) в водн. ацетоне (<20°, 1 час) до **II**, выход 40 *мг*, т. пл. 78—80° (из петр. эф.). При нагревании с конц. HCl (30 мин.) **II** изомеризуется в кумовую к-ту, т. пл. 114—116°. Р-р 30 *г* **I** и 22,2 *г* SeO_2 в 550 *мл* спирта и 20 *мл* воды кипятят 16 час., упаривают до 100 *мл*, отфильтровывают Se, продукт р-ции кипятят с 30 *г* Ag-порошка в C_6H_6 и перегонкой при 40—180°/0,1 *мм* выделяют **XIII**, выход 4,7 *г*, т. пл. 85—86° (из петр. эф.). Маточный р-р экстракцией 10 н. NaOH разделяют на нейтр. и фенольную фракции (5,9 *г*), т. кип. 86—87°/10 *мм*, $n^{20}D$ 1,5392. Часть фенольной фракции нагревают с J_2 (60°, 30 мин.), затем с паром отгоняют **XV**, т. пл. 68—70° (из петр. эф.); ацетильное производное, т. пл. 101—102°. Из нейтр. фракции разгонкой выделяют непрореагировавший **I** (1,9 *г*) и **XIV**, выход 1,2 *г*, т. кип. 115—120°/9 *мм*, т. пл. 91—92° (из петр. эф.); моно-ДНФГ, т. пл. 171—173° (из сп.-C_6H_6); *бис*-ДНФГ разлагается при 250° (из $C_6H_5NO_2$). Р-р 20 *г* **III** и 15,2 *г* SeO_2 в 300 *мл* спирта и 10 *мл* воды кипятят 16 час., разгонкой продукта р-ции выделяют **XVI**, выход 9,5 *г*, т. кип. 88—90°/8 *мм*, $n^{18}D$ 1,4845; фенилуретан, т. пл. 131° (из петр. эф.), и **XVII**, выход 6 *г*, т. кип. 78—81°/0,1 *мм*, $n^{18}D$ 1,5004; фенилуретан, т. пл. 141—141,5° (из петр. эф.); ДНФГ, т. пл. 152° (из сп.-этилацетата). При обработке 2,4-динитрофенилгидразином в метанольной H_2SO_4 **XVI** дает ДНФГ метилового эфира **XVII**, т. пл. 157—158° (из сп.-этилацетата). В тех же условиях, но в спирт. среде образуется ДНФГ этилового эфира **XVII**, т. пл. 150° (из сп.-этилацетата), а в CH_3COOH получают ДНФГ ацетата **XVII**, т. пл. 179—180° (из сп.-этилацетата). Строение этих ДНФГ принято на основании их УФ-спектров. 0,5 *г* **XVII** окисляют CrO_3 в водн. CH_3COOH (20°, 12 час.) до **XIX**, выход 0,41 *г*, т. кип. 110—112°/9 *мм*, $n^{18,5}D$ 1,4948; моно-ДНФГ, т. пл. 190—191° (из сп.-этилацетата); *бис*-ДНФГ, т. пл. 289° (разл.; из CH_3COOH). К водн. суспензии 0,5 *г* **XVI** добавляют р-р 2,5 *г* $KMnO_4$ в 40 *мл* воды, пропуская в смесь ток CO_2 (20°, 1 час). Смесь выдерживают 12 час., подкисляют пропусканием SO_2, этилацетатом извлекают **XX**, т. пл. 139—140° (из бзл.). Аналогично получают **XX** из **XVII**. 0,19 *г* **XVII** в этилацетате озонируют (0,6%-ный O_3, —30°, 4 часа), гидрируют с Pd/C и продукт р-ции нагревают 2 часа с 0,35 *г* CrO_3 в 10 *мл* 50%-ной CH_3COOH. Бензолом извлекают **XVIII**, т. пл. 101° (из бзл.-петр. эф.). Дегидратацией 0,5 *г* **XVII** с 0,2 *г* H_3BO_3 (аналогично **II**) получают **I**. В тех же условиях 1,5 *г* **XVI** дает кетон $C_{10}H_{14}O$ (**XXII**), выход 74%, т. кип. 88—89°/11 *мм*; ДНФГ, т. пл. 172—173°; тетрагидропроизводное **XXII** (**XXIII**) (10%-ный Pd/C), т. кип. 90°/15 *мм*; ДНФГ, т. пл. 115—118° (из петр. эф.). Окисление **XXII** с CrO_3 (или озонирование) приводит к **XX**. Смесь 25 *г* **I**, 150 *мл* изопропенилацетата (**XXIV**) и 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 15 час. с добавлением свежего **XXIV** по мере его отгонки. Выделяют енолацетат **I**, выход 90%, т. кип. 110°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4926. Приведены данные об ИК- и УФ-спектрах **I—V**, **XIII**, **XVI**, **XVII**, **XIX**, **XXI—XXIII** и об УФ-спектрах соответствующих ДНФГ и енолацетата **I**. Л. Бергельсон

51365. Химия ладана. Часть I. Некоторые кислые компоненты. Коккер, Холсалл, Бауэрс (The Chemistry of gum labdanum. Part I. Some acidic constituents. Cocker J. D., Halsall T. G., Bowers A.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4259—4262 (англ.)

Эфирный экстракт ладана (**I**) разделен на нейтр., фенольную и кислые фракции. Из последней хроматографированием продукта метилирования выделены *n*-анисовая к-та (**II**), β-фенилпропионовая к-та (**III**), смесь (**IV**) метиловых эфиров докозановой и эйкозановой к-ты, непредельная кетокислота $C_{20}H_{32}O_3$ (**V**), оксикислота $C_{20}H_{36}O_3$ (**VI**), названная авторами лабданоловой к-той и смеси неидентифицированных высших жирных оксикислот. Изучением ИК-спектра **VI** установлено отсутствие в ней двойных связей, откуда следует, что **VI** обладает бициклич. структурой. **I** содержит 1,6% в-в, летучих с паром. Экстракцией **I** петр. эфиром выделен продукт (**VII**), состоящий, вероятно, из 60% *н*-нонакозана и 40% *н*-гентриаконтана. 135 *г* **I** подвергают перегонке с паром. Из дистиллата (4 *л*) экстракцией эфиром и последующей разгонкой выделяют 2 фракции (по 0,3 *г*) с т. кип. 125—130° (т-ра бани)/14 *мм*, $n^{18}D$ 1,4838, и т. кип. 135—150° (т-ра бани)/14 *мм*, $n^{18}D$ 1,4933. 60 *г* **I** встряхивают 2 дня с 400 *мл* петр. эфира; экстракт упаривают, остаток (6,8 *г*) хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают **VII**, выход 0,75 *г*, т. пл. 63—64° (из

этилацетата). 4 *кг* **I** экстрагируют эфиром, центрифугируют, эфир. р-р (**VIII**) промывают $NaHCO_3$, щел. р-р подкисляют (pH 5) и экстрагируют эфиром. После отгонки р-рителя получают кислую фракцию (1 *кг*). Дальнейшей экстракцией **VIII** р-ром KOH выделяют фенольную фракцию (2,2 *кг*), а при упаривании эфирного слоя, оставшегося после обработки $NaHCO_3$ и KOH, получают нейтр. фракцию (700 *г*). Кислую фракцию растворяют в 1 *л* эфира и 1 *л* CH_3OH и обрабатывают эфир. р-ром CH_2N_2, продукт р-ции экстрагируют петр. эфиром (3 × 1 *л*), к объединенному экстракту добавляют 5 *л* петр. эфира, через 12 час. декантируют, р-р упаривают и остаток (760 *г*) хроматографируют порциями по 150 *г* (в петр. эф.) на Al_2O_3, дезактивированной 10%-ной CH_3COOH. Вымывают: а) петр. эфиром — **IV**, выход 15 *г*, т. пл. 43—44° (из $CHCl_3$-CH_3OH); б) петр. эфиром-C_6H_6 (3 : 1) смесь **II** и **III** (**IX**), выход ~40 *г*; в) бензолом — метиловый эфир **VI**, выход 24 *г*, т. пл. 73—74°, $[\alpha]D$ —8,0° (*c* 2,0); г) эфиром и CH_3OH — смеси жирных оксикислот, выход 50 *г*. **IX** хроматографируют вторично на дезактивированной Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают 1,52 *г* в-ва, $n^{15}D$ 1,4970—1,4990, дающее после гидролиза (KOH в водн. CH_3OH) **III**, т. пл. 48—49° (из петр. эф.). Смесью петр. эфир-C_6H_6 (4 : 1 и 2 : 1) вымывают 1,31 *г* в-ва, гидролизом которого получают **II**, т. пл. 177—184° (из водн. CH_3OH). Вымыванием смесью петр. эфир-C_6H_6 (2 : 1 и 1 : 1) и чистым C_6H_6 (1 : 1) выделяют фракцию, образующую (после гидролиза) **V**, выход 2 *г*, т. пл. 114—115° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ +13,5° (*c* 1,7). УФ-спектр **V** ($\lambda_{макс}$ 2385 A, ε 11470, в сп.) указывает на наличие группировки α,β-непредельного кетона с двумя алкильными заместителями при C=C-связи. 630 *мг* метилового эфира **VI** кипятят 1 час со спирт. р-ром C_2H_5ONa, выделяют **VI**, выход 580 *мг*, в виде смолы, $[\alpha]D$ —7° (*c* 0,98). **VI** обрабатывают циклогексиламином (**X**) в горячем этилацетате. Получают соль **VI** и **X**, т. пл. 115—135°, $[\alpha]D$ —12° (*c* 1,4). Приведены данные об ИК-спектрах **IV**, **V** и метилового эфира **VI**. $[\alpha]D$ определены в $CHCl_3$.

Л. Бергельсон

51366. **Химия ладана. Часть II. Строение лабданоловой кислоты. Коккер, Холсалл** (The chemistry of gum labdanum. Part. II. The structure of labdanolic acid. Cocker J. D., Halsall T. G.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4262—4271 (англ.)

Установлено, что лабданоловая к-та (**I**) (см. пред. реф.) является 8α-оксилабдановой-15 к-той [авторы предлагают название лабдан для углеводорода (**Ia**)]. Третичное положение OH-группы в **I** подтверждено тем, что **I** ацетилируется лишь с трудом, не окисляется CrO_3 в ацетоне и восстанавливается $LiAlH_4$ до лабдандиола-8α,15 (**II**), который в мягких условиях дает только моноацетат. Дегидратация **I** приводит к $\Delta^{8(20)}$ лабденовой-15 к-те (**III**), образующей при озонолизе 20-нор-8-кетолабдановую-15 к-ту (**IV**) и CH_2O. При восстановлении метилового эфира **III** $LiAlH_4$ получают $\Delta^{8(20)}$-лабденол-15 (**V**), превращающийся при гидроксилировании с OsO_4 в лабдантриол-8α,15,20 (**VI**). Дегидрирование **V** с Pt/C приводит к 1,2,5-триметилнафталину (**VII**) и 1,2,5,6-тетраметилнафталину (**VIII**). В кислой среде метиловый эфир **III** изомеризуется в метиловый эфир (**IX**) Δ^8-лабденовой-15 к-ты (**X**). При каталитич. гидрировании **III** и **IX** переходят в ранее известный метиловый эфир (**XI**) лабдановой-15 к-ты (дегидрокативовой к-ты) (**XII**), чем подтверждается β-ориентация боковой цепи в **I**. Гидроксилированием **X** посредством OsO_4 получают 8ξ,9ξ-диоксилабдановую к-ту (**XIII**). Деградация **XI** по Барбье-Виланду приводит к 15-норлабдановой-14 к-те (**XIV**), дающей при повторной деградации 15,16-биснорлабданон-13 (**XV**). При окислении с NaOCl **XV** дает 14,15,16-триснорлабдановую-13 к-ту (**XVI**), идентичную с продуктом, полученным ранее деградацией маррубиина (РЖХим, 1957, 4577), откуда следует, что кольца **I** *транс*-сочленены и что абс. конфигурация при $C_{(10)}$ соответствует конфигурации амбреина. Сравнение полученных в-в с соответствующими производными эперуовой к-ты (РЖХим, 1956,

I R = $CH(CH_3)CH_2COOH$, R′ = $<^{CH_3}_{OH}$;

I a R = $CH(CH)_3CH_2CH_3$; R′ = $<^{CH_3}_{H}$;

II R = $CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, R′ = $<^{CH_3}_{OH}$;

[Структурная формула: декалиновый скелет с нумерацией атомов 1–12, 17 (CH_3), 18 (CH_3), 19 (CH_3), заместители R и =R′]

III R = $CH(CH_3)CH_2COOH$, R′ = CH_2; **IV** R = $CH(CH_3)CH_2COOH$, R′ = O; **V** R = $CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, R′ = CH_2; **VI** R = $CH(CH_3)CH_2CH_2OH$, R′ = $<^{CH_2OH}_{OH}$; **XI** R = $CH(CH_3)CH_2COOCH_3$; R′ = $<^{CH_3}_{H}$; **XII** R = $CH(CH_3)CH_2COOH$, R′ = $<^{CH_3}_{H}$; **XIV** R = $CH(CH_3)COOH$, R′ = $<^{CH_3}_{H}$; **XV** R = $COCH_3$, R′ = $<^{CH_3}_{H}$; **XVI** R = COOH, R′ = $<^{CH_3}_{H}$; **XX** R = $CH(CH_3)CH_2C(OH)(C_6H_5)_2$, R′ = $<^{CH_3}_{H}$; **XXI** R = $CH(CH_3)CH=C(C_6H_5)_2$, R′ = $<^{CH_3}_{H}$; **XXII** R = $C(CH_3)=C(C_6H_5)_2$, R′ = $<^{CH_3}_{H}$

19409) (**XVII**) показывает, что **XVII** является антиподом **III**, т. е. что скелет **XVII** соответствует зеркальным изомерам всех известных ди- и тритерпенов и стероидов. Сравнительно большое значение $[\alpha]D$ метилового эфира **XVII** (**XVIII**) (—47°) объясняется тем, что образцы **XVIII** содержали изомер с двойной связью в положении 8,9. Это доказано превращением **XVII** в антипод **IX** при кипячении с метанольной H_2SO_4. Смесь 960 *мг* метилового эфира **I**, 4 *мл* CH_3COCl, 18 *мл* диметиланилина и 15 *мл* $CHCl_3$ кипятят 17 час. продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью пентан-C_6H_6 (9 : 1) вымывают метиловый эфир **III**, выход 170 *мг*, $[\alpha]D$ +27° (*c* 1,03), $n^{15}D$ 1,4980, а вымыванием бензолом выделяют ацетат метилового эфира **I**, выход 300 *мг*, т. пл. 84—84,5° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]D$ —29° (*c* 1,15). 580 *мг* метилового эфира **I** восстанавливают $LiAlH_4$ (0,3 *г*) в эфире (кипячение 1 час; 20°, 12 час.) до **II**, т. пл. 84—85° (из пентана), $[\alpha]D$ —7° (*c* 1,7); 15-моноацетат **II** (пиридин, $(CH_3CO)_2O$, 20°, 18 час.), $[\alpha]D$ —3,7° (*c* 0,98) $n^{19}D$ 1,4944. К 26,8 *г* метилового эфира **I** в 360 *мл* пиридина добавляют 70 *мл* $POCl_3$, смесь выдерживают 15 час. при 20°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Смесью петр. эфир-C_6H_6 (4 : 1) вымывают метиловый эфир **III**, выход 96%, $[\alpha]D$ +27° (*c* 2,31), $n^{15}D$ 1,4980, $n^{20}D$ 1,4969, омыление которого (KOH в сп.) приводит к **III**, циклогексиламмониевая соль, т. пл. 123—136° (из этилацетата), $[\alpha]D$ +22° (*c* 0,78). 0,92 *г* метилового эфира **III** озонируют при —70° в среде этилацетата. После разложения озонидов выделяют CH_2O (в виде 2,4-динитрофенилгидразона), выход 30%, и смолистое в-во, дающее при гидролизе (2 н. KOH в CH_3OH, кипячение 1 час) **IV**, т. пл. 110,5—111° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{14}D$ —40° (*c* 1,01); оксим, т. пл. 188—190° (размягчается при 170°, из водн. сп.), $[\alpha]D$ +74,5° (*c* 1,14; в диоксане). 2 *г* метилового эфира **III** восстанавливают $LiAlH_4$ в эфире (0°, 1 час) до **V**, выход 1,75 *г*, $[\alpha]D$ +40° (*c* 0,98). Смесь 1,6 *г* **V** и 2 *г* OsO_4 в 100 *мл* пиридина-$CHCl_3$ (1 : 1) выдерживают 6 дней при 20°, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток кипятят 3 часа с 35 *мл* C_6H_6, 35 *мл* CH_3OH, 8 *г* KOH, 8 *г* маннита, 35 *мл* эфира и 22 *мл* воды, про-

дукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3, дезактивированной 10%-ной CH_3COOH. Эфиром вымывают **VI**, выход 343 *мг*, т. пл. 124—125,5° (из петр. эф.-C_6H_6), [α]*D* —17° (*c* 1,01). Смесь 1,83 *г* **V** и 0,44 *г* 30%-ной Pt/C нагревают 48 час. при 315—330°, продукт р-ции хроматографируют на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают сперва смесь неароматич. углеводородов $C_{20}H_{38}$, выход 650 *мг*, т. кип. 176° (т-ра бани)/10 *мм*, $n^{17}D$ 1,4868, и затем **VII**, выход 144 *мг*; тринитробензолат, т. пл. 153—158° (из сп.). Вымыванием смесью петр. эфир-C_6H_6 (4 : 1), выделяют **VII**, выход 54 *мг*, т. пл. 112—115° [очищают через тринитробензолат, т. пл. 179—181° (из сп.)]. Р-р 24,2 *г* **III** в 400 *мл* C_6H_6 и 1,2 *л* CH_3OH, содержащего 6,7% H_2SO_4, кипятят 3 часа; выделяют **IX**, выход 23,8 *г*, [α]*D* +64° (*c* 1,07), $n^{24}D$ 1,4962, гидролизом которого (C_2H_5ONa в сп., кипячение 1 час) получают **X**, т. пл. 110,5—112° (из водн. CH_3OH), [α]*D* +69° (*c* 1,06). 0,2 *г* **X** гидроксилируют с OsO_4 (как **V**) до **XIII**, выход 0,18 *г*, т. пл. 125—126° (из петр. эф.), [α]*D* —1,8° (*c* 1,06). При гидрировании с PtO_2 в среде CH_3COOH (15 мин.), метиловый эфир **III** (10,32 *г*) дает **XI**, выход 5 *г*, т. пл. 44—45° (из CH_3OH), [α]*D* +23° и метиловый эфир 8β(H)-лабдановой-15 к-ты (**XIX**, к-та), выход 3 *г*, [α]*D* + + 14° (*c* 1,09) $n^{20}D$ 1,4900; циклогексиламмониевая соль **XIX**, [α]*D* +14° (*c* 1,07)). **XI** получают также в тех же условиях гидрированием **IX** или гидрированием **X** с последующим метилированием (CH_2N_2). 4,4 *г* **XI** в 50 *мл* эфира добавляют к эфир. р-ру C_6H_5MgBr (из 2,8 *г* Mg и 15 *г* C_6H_5Br), смесь кипятят 1,5 часа, выдерживают 12 час. при 20°, продукт р-ции хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают C_6H_5Br и дифенил, а эфиром — 15,15-дифениллабданол-15 (**XX**) выход 78%, т. пл. 85—86° (из водн. CH_3OH), [α]*D* +10,5° (*c* 0,94). 5,3 *г* **XX**, 10 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 60 *мл* CH_3COOH кипятят 2 часа 15 мин., продукт хроматографируют (в петр. эф.) на Al_2O_3. Петр. эфиром вымывают 15,15-дифенил-Δ^{14}-лабден (**XXI**), выход 82%, [α]*D* +116° (*c* 0,81) $n^{23}D$ 1,5520. К р-ру 0,905 *г* **XXI** в 10 *мл* CH_3COOH и 8 *мл* $CHCl_3$ добавляют р-р 0,64 *г* CrO_3 в 7 *мл* CH_3COOH и 2 *мл* воды (22°, 1 час), смесь перемешивают 1 час, р-ритель отгоняют в вакууме, остаток разделяют на кислую (0,16 *г*) и нейтр. фракцию (0,7 *г*). Нейтр. фракцию окисляют вторично 0,4 *г* CrO_3 (60°, 3 часа, 20°, 12 час.). Кристаллизацией объединенных кислых в-в из водн. CH_3OH выделяют **XIV**, т. пл. 92—93,5°, [α]*D* +49° (*c* 1,0). Озонированием 6,9 *г* **XXI** ($CHCl_3$, —50°) получают 2,74 *г* **XIV**; метиловый эфир, т. пл. 58,5—59,5° (из CH_3OH), [α]*D* +50° (*c* 1,08). 3,63 *г* метилового эфира **XIV** конденсируют (как **XI**) с C_6H_5MgBr (из 16 *г* C_6H_5Br), неочищ. продукт р-ции кипятят со смесью 100 *мл* CH_3COOH и 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$; выделяют 14,14-дифенил-15-нор-Δ^{13}-лабден (**XXII**), выход 3 *г*, т. пл. 118—120° (из CH_3OH-хлф.), [α]*D* +36° (*c* 1,07). Озонирование 0,43 *г* **XXII** при —60° в этилацетате и разложение озонида Zn и CH_3COOH приводят к смеси бензофенона и **XV** (0,448 *г*), из которой выделяют семикарбазон **XV** (**XVa**), т. пл. 199—201° (из сп.), [α]*D* +36,5° (*c* 1,0) и 2,4-динитрофенилгидразон **XV** (**XVб**), т. пл. 148—149° (из сп.), [α]*D* +36,5°. 95 *мг* **XVб**, 20 *мл* ацетона и 0,5 *мл* HCl (к-ты) кипятят 45 мин., добавляют 0,5 *г* $SnCl_2$ и 2 *мл* HCl и кипятят еще 45 мин. в атмосфере N_2, ацетон отгоняют в вакууме и перегоняют с паром по методу (Braude и др., J. Chem. Soc., 1949, 1890) выделяют масла. Гидролизом 0,21 *г* **XVa** по ранее описанному методу (Brande и др., J. Chem. Soc., 1949, 1890) выделяют **XV** с выходом 96%. К смеси 0,165 *г* **XV**, 10 *мл* диоксана, 1 *г* KJ, 1,5 *мл* воды и 2 *мл* 2 н. р-ра KOH добавляют р-р NaOCl (30°, 10 мин.), смесь выдерживают 30 мин. при 20°, после обработки получают **XVI**, выход 30 *мг*, т. пл. 141—143° (из водн. CH_3OH). Приведены данные об ИК-спектрах **IV—VII**, **IX**, **XV**, 15-моноацетата **II**, метиловых эфиров **III** и **VI** и об УФ-спектрах **IV**, **IX**, **XXI** и **XXII**. [α]*D* определены в $CHCl_3$.

Л. Бергельсон

51367. Действие тетраацетата свинца на терпены. Сообщение 5. Действие тетраацетата свинца на цинеол. Сообщение 6. Действие на терпинолен (1). Сообщение 7. Действие на терпинолен (2). Мацубара (テルペンに對する四酢酸鉛の作用.第5報.1,8-シネオールに對する作用.第6報.テルピノーレンに對する作用.その1.第7報.テルピノーレンに對する作用.その2. 松原義治), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1104—1110 (японск.)

5. В продуктах окисления цинеола (**I**) свежеприготовленным тетраацетатом свинца (**II**) обнаружены ацетат *n*-ментен-1-диола-8,9 (**III**), диацетат *n*-ментен-1-диола-8,9 (**IV**) и ацетат *n*-ментадиен-1,8-ола-9 (**V**). К смеси 200 *г* **I**, 2,7 *л* лед. CH_3COOH и 0,95 *мл* $(CH_3CO)_2O$ при 60° за 2,5 часа порциями по 15—20 *г* добавляют 1 *кг* порошка **II**, разбавляют водой, нейтрализуют содой, извлекают C_6H_6, после отгонки р-рителя получают 182 *г* смеси, разгонкой 170 *г* которой на колонке Видмара выделяют 92,7% неизмененного **I**; 0,9% **V**, т. кип. 80—100°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,4768—1,4783, d_4^{25} 0,9808—0,9841; фенилуретан, т. пл. 142—143° (из сп.); 2,2% **III**, т. кип. 131—134°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,4792, d_4^{25} 1,0459; 0,6% **IV**, т. кип. 134—175°/25 *мм*, $n^{25}D$ 1,4793—1,4809, d_4^{20} 1,0776—1,0885. Строение **III** и **IV** подтверждено омылением до *n*-ментен-1-диола-8,9 с последующим окислением посредством **II** в C_6H_6 при кипячении с образованием HCHO и 1-метил-4-ацетилциклогексена; семикарбазон, т. пл. 160—160,5°.

6. Терпинолен (**VI**) окисляют аналогично **I** посредством **II** (70 ± 5°, 1,5 часа). Разгонкой выделено 50,1% смеси терпеновых углеводородов; 9% смеси терпенового спирта и его ацетата; 11,4% смеси диацетата *n*-ментадиен-1,4-диола-8,9 (**VII**) и моноацетата *n*-ментадиен-1,4-диола-8,9 (**VIII**) и 15% **VII**. Вторичной разгонкой смеси **VII** + **VIII** и **VIII** выделены **VIII**, т. кип. 156—159°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4979, d_4^{25} 1,1106; и **VII**, т. кип. 128—131°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5168, d_4^{25} 1,0515. Строение **VII** и **VIII** подтверждено омылением до *n*-ментадиен-1,4-диола-8,9, т. кип. 129—131°/4 *мм*, $n^{25}D$ 1,5156, d_4^{25} 1,6508; последующее окисление которого посредством **II** в кипящем C_6H_6 дало *n*-ментадиен-1,4-дион-8,9, т. кип. 93—94°/15 *мм*, $n^{25}D$ 1,4952, d_4^{25} 0,9654; семикарбазон, т. пл. 198—199° (из сп.); одновременно получен HCHO.

7. Исследовалась смесь терпеновых углеводородов и терпеновых спиртов, полученная при окислении **VI** посредством **II** (см. сообщение 6). Разгонкой выделены *n*-ментадиен-1,4-ол (**IX**), т. кип. 97—98°/7 *мм*, $n^{25}D$ 1,5018, d_4^{25} 0,9637, фенилуретан, т. пл. 116—117,5° (из сп.); ацетат **IX**, т. кип. 100—110°/10 *мм*, $n^{25}D$ 1,4867, d_4^{25} 0,9655; строение ацетата подтверждено омылением до **IX** (идентифицирован в виде уретана). В углеводородной части обнаружены α-терпинеол, т. кип. 178—181°, $n^{25}D$ 1,4766, d_4^{25} 0,8614; нитрозат, т. пл. 154—155° (из этилацетата); *n*-цимол, т. кип. 181—183°, $n^{25}D$ 1,4798, d_4^{25} 0,8816, что подтверждено окислением посредством $KMnO_4$ до *n*-изопропилбензойной к-ты, т. пл. 155—156°. Сообщение 4 см. РЖХим, 1957, 37751.

Л. Яновская

51368. Синтетические исследования в ряду дитерпеноидов. Раман, Рао (Synthetic investigations in diterpenoids. Raman K., Rao P. N.), Experientia, 1956, **12**, № 12, 472 (англ.; рез. нем.)

Описан синтез 1,1-диметил-4а-метил-6-метокси-1,2,3,4,4а,9,10,10а-октагидрофенантрена (*dl*-метоксиподокарпана) (**I**) из 1-метил-7-метокси-3,4-дигидронафталина (**II**). Окислением **II** суриком в лед. CH_3COOH с последующей перегруппировкой в разб. спиртовом р-ре H_2SO_4 получают 1-метил-7-метокситетралон-2, выход 72%, т. кип. 125—126°/0,8 *мм*, $n^{27}D$ 1,5730; семикарбазон,

т. пл. 191—192°, образующий при конденсации с йодметилатом 4-диэтиламинобутанона 6-метокси-2-кето-4а-метил-2,3,4,4а,9,10-гексагидрофенантрен (**III**), выход 62%, т. кип. 115—120° (т-ра воздушной бани) 0,004 *мм*; 2,4-дини рофенилгидразон, т. пл. 241—242° (разл.). При обработке CH_3J в присутствии *трет*-C_4H_9OK III дает 1,1-диметил-2-кето-6-метокси-4а-метил-1,2,3,4,4а,9 - гексагидрофенантрен (**IV**), выход 72%, т. кип. 120—125° (т-ра воздушной бани)/0,004 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон (сольват с 1 мол. CH_3COOH), т. пл. 238—240° (разл., из CH_3COOH). При гидрировании с 10%-ным Pd/C в среде CH_3COOH **IV** превращается в соответствующее производное 1,2,3,4,4а,10,10а-октагидрофенантрена (**V**), т. кип. 180—184°/0,8 *мм*; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 198—199°. Восстановление **V** по Клемменсену приводит к **I**, т. кип. 145—147°/0,8 *мм*, $n^{26}D$ 1,5570.

Л. Бергельсон

51369. Промежуточное соединение для синтеза дитерпеноидов. Барлтроп, Роджерс (An intermediate for the synthesis of diterpenoids. Barltrop J. A., Rogers N. A. J.), Chemistry and Industry, 1957, № 1, 20 (англ.)

Описан синтез трициклич. кетона (**I**) из 2,2,6-триметилциклогексанона (**II**). Конденсацией **II** с *м*-метоксифенилацетиленом в жидком NH_3 в присутствии KNH_2 получают 1-(*м*-метоксифенилэтинил)-2,2,6-триметилциклогексанол, т. кип. 150—155° (т-ра бани)/0,1 *мм*, переходящий при гидрировании с Pd/C в 1-(*м*-метоксифенилэтил)-2,2,6-триметилциклогексанол (**III**), т. кип. 210—212° (т-ра бани)/0,15 *мм*. Циклизация **III** под влиянием смеси P_2O_5-H_3PO_4 при 90° приводит к 1,1,12-триметил-7-метокси-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрену (**IV**), т. кип. 152—160°/0,1 *мм*, т. пл. 52—55°. При восстановлении **IV** посредством Li в жидком NH_3 и последующем гидролизе и хроматографировании продукта р-ции на Al_2O_3 получают β,γ-изомер **I** и **I**, т. пл. 86—88°; семикарбазон, т. пл. 213—215° (разл.). Судя по физ. свойствам и ИК-спектру, **IV** представляет собой *dl*-изомер оптически деятельного кетона, выделенного ранее (Hosking, Ber. dtsch. chem. Ges., 1936, **69**, 780).

Л. Бергельсон

51370. К изучению тритерпенов. Сообщение 190. Стереохимическая интерпретация биогенетического изопренового правила для тритерпенов. Эшенмозер, Ружичка, Егер, Аригони (Zur Kenntnis der Triterpene. 190. Mitteilung. Eine stereochemische Interpretation der biogenetischen Isoprenregel bei den Triterpenen. Eschenmoser A., Ruzicka L., Jeger O., Arigoni D.), Helv. chim acta, 1955, **38**, № 7, 1890—1904 (нем.)

Предложено объяснение биогенетич. изопренового правила для тритерпенов со стереохим. точки зрения. Показано, что из сквалена (**I**) теоретически можно вывести пространственные ф-лы всех известных представителей тритерпенов (эйфола, фриделина, α-амирина, тирукаллола, лупеола, тараксастерина, германикола, β-амирина, тараксерола, ланостерина, оноцерина, амбреина), исходя из следующих положений: для внутримолекулярной циклизации **I** должен иметь *транс*-конфигурацию всех двойных связей, а также строго определенную конформацию скелета (цепочка С—С-связей **I** должна быть построена так, чтобы после циклизации, там где нужно, образовалась бы кресловидная или ваннообразная конформация шестичленного кольца); все без исключения циклизации должны происходить по схеме катионоидного антипараллельного присоединения; перегруппировки Вагнера — Меервейна и 1,2-элиминирование должны протекать только в тех случаях, где имеются оптимальные стерич. условия; все переходы от **I** к конечным продуктам должны протекать без образования промежуточных стабильных соединений. Эти теоретич. рассуждения подтверждают гипотезу биогенеза тритерпенов из **I**. Предполагается, что in vivo определенное оптимальное построение скелета **I** происходит под влиянием энзимов, и дальнейшая циклизация происходит в мягких физиологич. условиях с большой скоростью, требуя только незначительной свободной энергии активации, тогда как подобная циклизация in vitro идет только под влиянием сильных к-т. Сообщение 189 см. РЖХим, 1956, 58150.

Г. Сегаль

51371. Тритерпеноиды. Часть LIII. Строение и стереохимия бутироспермола. Лори, Гамильтон, Спринг, Уотсон (Triterpenoids. Part LIII. The constitution and stereochemistry of butyrospermol. Lawrie William, Hamilton William, Spring F. S., Watson H. S.), J. Chem. Soc., 1956, Sept., 3272—3280 (англ.)

Обсуждено строение и стереохимия бутироспермола (**I**) и показано, что **I** является 9α-$\Delta^{7,24}$-эйфадиенолом-3β. При окислении ацетата дигидробутироспермола (**II**) хромовой кислотой образуется ацетат Δ^{14}-7-кетоапоэйфенола-3β (**III**), строение которого доказано данными ИК-спектров и некоторыми превращениями. При изомеризации **III** минер. к-тами образуется ацетат $\Delta^{13(17)}$-7-кетоизоэйфенола-3β (**IV**), строение которого доказано восстановлением его в ацетат $\Delta^{13(17)}$-изоэйфенола-3β (**V**) (идентичный с продуктом, полученным при кислой изомеризации ацетата Δ^{8}-эйфенола-3β (**VI**)) и окислением с помощью SeO_2 в ацетат $\Delta^{11,13(17)}$-7-кетоизоэйфадиенола-3β (**VII**). Наличие молекулярной перегруппировки при образовании **III** из **II** доказано тем, что при восстановлении **III** по Кижнеру образуется ацетат Δ^{14}-апоэйфенола-3β (**VIII**), который при обработке HCl при 0° дает **V**. В этих условиях **VI** не изменяется, а **II** изомеризуется в **VI**. При окислении **III** SeO_2 образуется ацетат $\Delta^{5,14}$-7-кетоапоэйфадиенола-3β (**IX**), который легко изомеризуется при действии минер. к-т в ацетат $\Delta^{5,13(17)}$-7-кетоизоэйфадиенола-3β (**X**). Авторы считают, что окисление **II** сопровождается изомеризацией CH_3-группы от C_{14} к C_8; из двух возможных структур (**III** и **XI**) отдают предпочтение **III**, вследствие устойчивости **III** к действию SeO_2. Подтверждение структуры **I** для бутироспермола также получено из сравнения данных *αD* для **II** и Δ^{7}-ланостенола-3β (**XII**). По-

казано, что ацетат Δ^7-эйфенола-3β (**XIII**), полученный при восстановлении по Кижнеру ацетата Δ^8-7-кетоэйфенола-3β (**XIV**) является 9β-эпимером **II**. Попытка получить **III** озонированием **II** (1 час, —30°) в этилацетате не увенчалась успехом, так как полученная при этом окись **II**, т. пл. 154—155°, [α]*D* —21,5° (*c* 1,0; в бзл.), при действии HCl (2 часа) дала ацетат $\Delta^{7,9(11)}$-эйфадиенола, т. пл. 110—111°, а не **III**. К р-ру 2 *г* **II** в 20 *мл* CH_2Cl_2 и 250 *мл* CH_3COOH прибавляют (30 мин.) при 20° р-р 844 *мг* CrO_3 в 70 *мл* CH_3COOH и смесь оставляют на 16 час. при 20°. После хроматографирования на Al_2O_3 получено (из петр. эф.) 442 *мг* **II**, т. пл. 134—135°. Из фракций петр. эфир-C_6H_6 (9 : 1 и 4 : 1) получено 450 *мг* **XIV**, т. пл. 162—163°, [α]*D* +40 ± 5° (*c* 0,4), и из фракции петр. эфир-C_6H_6 (1 : 1) — 335 *мг* **III**, т. пл. 119—120°, [α]*D* —85° (*c* 1,0). Р-р 20 *мг* **III** в 2 *мл* конц. HCl в CH_3COOH (1 : 20) нагревают при 100° 3 часа, получают **IV**, т. пл. 112—113° [α]*D* —50° (*c* 1,3). Смесь 90 *мг* **IV**, 10 *мл* диэтиленгликоля и р-р 250 *мг* Na в 15 *мл* диэтиленгликоля нагревают до 200°, прибавляют безводн. $NH_2 \cdot NH_2$, пока т-ра кипения не понизится до 180°, кипятят при 180° 18 час., отгоняют летучие, пока т-ра не поднимется до 210°, и нагревают еще 24 часа. Полученный продукт ацетилируют при 100° $(CH_3CO)_2O$ в пиридине и после хроматографирования получают 37 *мг* **V**, т. пл. 110°, [α]*D* —9° (*c* 2,0). К р-ру 140 *мг* **IV** в 14 *мл* CH_3COOH прибавляют конц. водн. р-р 80 *мг* SeO_2 и кипятят смесь 3 часа. После хроматографирования получают 32 *мг* **VII**, т. пл. 107—109°, [α]*D* —44,5 ± ± 5° (*c* 0,2). 125 *мг* **III** восстанавливают по Кижнеру по методу, описанному для получения **V**, и после ацетилирования и хроматографирования получают 74 *мг* **VIII**, т. пл. 114—115°, [α]D —12° (*c* 1,1). В р-р 14 *мг* **VIII** в 3 *мл* сухого $CHCl_3$ пропускали (0°, 2 часа) ток HCl и после хроматографирования получили 11,6 *мг* **V**. Окисление 118 *мг* **III** с 60 *мг* SeO_2 дало после хроматографирования из фракции петр. эфир-C_6H_6 (4 : 1) 102 *мг* **IX**, т. пл. 103—104°, [α]*D* —120° (*c* 1,2). Р-р 217 *мг* **IX** в 10 *мл* смеси конц. HCl в CH_3COOH (1 : 20) нагревали при 100° 2 часа и получили 105 *мг* **X**, т. пл. 119—120°, [α]*D* —52° (*c* 2,1). Ацетат **XII** получен по методу, описанному ранее (Marker и др., J. Amer. Chem. Soc., 1937, 59, 1368) и имел т. пл. 144—145°, [α]*D* +33,2° (*c* 2,6). При действии на ацетат **XII** $LiAlH_4$ получен **XII**, т. пл. 157—158°, [α]*D* +10,4° (*c* 1,5). Бензоат **XII**, т. пл. 207—209°, [α]*D* +50° (*c* 1,9). Смесь 2 *г* **XII**, 40 *мл* пиридина и 2 *г* CrO_3 в 20 *мл* пиридина оставили на 24 часа при 16° и получили Δ^7-ланостенон-3, т. пл. 146—147°, [α]*D* —20° (*c* 2,8). В р-р 10 *г* **VI** в 300 *мг* этилацетата пропускают при —5° (2 часа) ток O_3. После хроматографирования получают (фракция петр. эф.-бзл., 1 : 1) 128 *мг* ацетата Δ^8-11-кетоэйфенола-3β, т. пл. 127—128°, [α]*D* +26,2° (*c* 2,2), из фракции C_6H_6-петр. эфир (3 : 1) и C_6H_6 получено 716 *мг* **XIV**. 690 *мг* **XIV** восстанавливают по Кижнеру и получают после хроматографирования 160 *мг* **XIII**, т. пл. 78—79°, [α]*D* —98° (*c* 0,4). **XIII** возвращается без изменения при обработке его током HCl (0°, 2 часа). Приведены данные УФ-спектров полученных соединений. Все [α]*D*, кроме указанных, измерены в $CHCl_3$. Часть LII см. РЖХим, 1957, 26957.

С. Ананченко

51372. Новый стереоспецифический синтез гидрофенантронов. Уэнкерт-Стивенс (A novel stereospecific synthesis of hydrophenanthrones. Wenkert Ernest, Stevens Travis E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 21, 5627—5631 (англ.)

Предложен новый путь синтеза гидрофенантронов, исходя из 4-дихлорметил-4-метил-1(4H)-нафталенона (I), получающегося по р-ции Реймер — Тимана из 4-метилнафтола-1 (II). Этот путь имеет следующие преимущества: 1) краткость, 2) стереоспецифичность в *транс*-сочленении колец A и B, 3) наличие функциональных групп в конечном продукте, дающих возможность перейти к природным соединениям. При получении **I** из **II** показано, что сульфирование 1-метилнафталина протекает в 2- и 4-положения, в результате, с выходом 3—4% образуется соответствующий орто-изомер **I** (**III**). При конденсации **I** с ацетоуксусным эфиром под влиянием C_2H_5ONa образуется этиловый эфир 3,5-диокси-6,7-бензо-8-дихлорметил-8-метилбицикло-(3,3,1)-нонен-2 карбоновой к-ты (**IV**). При проведении этой р-ции в присутствии пиперидина образуется этиловый эфир 2-(1-дихлорметил-1-метил-4-кето-1,2,3,4-тетрагидро-2-нафтил)-3-кетомасляной к-ты (**V**). **V** при обработке C_2H_5ONa легко дает смесь, состоящую из 35% **IV** и 62% **I**. При кислом гидролизе как **IV**, так и **V** образуется смесь, состоящая из 4-дихлорметил-4-метил-3-ацетонил-тетралона-1 (**VI**) и его альдоля (**VII**), строение которых доказано данными ИК-спектров. Образование одинаковой смеси продуктов при необратимом декарбоксилировании **IV** и **V** указывает на то, что остаток ацетоуксусного эфира в **IV** и **V** имеет идентичное пространственное расположение по отношению к соседним заместителям, т. е. дихлорметильная группа и остаток ацетоуксусного эфира расположены экваториально, т. е. в положении *транс* по отношению одна к другой. Найдено, что при гидрировании как **VI**, так и **VII** в кислой среде образуется 1-дихлорметил-1-метил-2-ацетонил-1,2,3,4-тетрагидронафталин (**VIII**). При действии на **VIII** $(C_6H_5)_3CNa$ происходит циклизация и одновременное β-отщепление хлора, в результате чего образуется 4а-метил-4а,9,10,10а-тетрагидро-2-(1H)-фенантрон (**IX**). Каталитич. гидрирование **IX** приводит к *транс*-4а-метил-3,4,4а,9,10,10а-гексагидро-2-(1H)-фенантрону (**X**). Сульфированием 1-метилнафталина с последующим расщеплением соответствующего Na-сульфоната смесью NaOH и KOH получают **II**, выход 20—50%. Последний получают также из 4-окси-1-нафтальдегида восстановлением по Клемменсену в водно-спирт. среде, выход 40—45%. Известным методом (Fuson R. C., Miller T., J. Organ. Chem., 1952, **17**, 316) **II** превращают в **I**, т. пл. 109—110°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 212—213°. Из маточных р-ров с выходом 3—4% выделен **III**, т. пл. 66—67°. При гидрировании последнего в присутствии PtO_2 образуется 1-дихлорметил-1-метилтетралон-2, т. пл. 71—72°. Смесь 10,8 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$ и 20 *г* **I** прибавляют к р-ру C_2H_5ONa, полученному из 0,64 *г* Na в 240 *мл* абс. спирта и оставляют при 20° на 5 дней. После обработки получен **IV**, выход 61,4%, т. пл. 116—117°. После хроматографирования фильтрата на силикагеле выделено 21,6% **I** (фракция петр. эф.-эф.; 32 : 1) и 12,4% **IV**. Смесь 15 *г* **I**, 15 *г* $CH_3COCH_2COOC_2H_5$, 1,2 *мл* пиперидина и 120 *мл* C_6H_6 оставляют при 20° на 52 дня. После обработки получают 39,1% **I**. При хроматографировании фильтрата выделено 38,7% **I** (фракции петр. эф.-эф.; 19 : 1); 1% **IV** (из фракции петр. эф.-эф.; 9 : 1) и 18,3% **V** (из петр. эф.-эф.; 4 : 1), т. пл. 102—103°. При сокращении времени проведения р-ции до 20 дней выход **V** падает до 15%. При кипячении реагентов в течение 3 дней выход **V** уменьшается до 0,3%, а 96% **I** возвращается обратно. Смесь 15 *г*, 300 *мл* конц. HCl, 300 *мл* спирта кипятят 9 час. и получают 65,2% **VI**, т. пл. 147—148°, из маточных р-ров выделено 6,4% **VII**, т. пл. 187—188°. После хроматографирования фильтратов на

Al_2O_3 получено еще 4,6% **VI** (фракция бзл.-хлф.; 9 : 1) и 9,5% **VII** (фракция бзл.-CH_3OH; 100 : 1). Аналогичным образом при кипячении (7 час., 100°) смеси 500 *мг* **V**, 10 *мл* конц. HCl, 10 *мл* спирта образуется 58,4% **VI** и 19,8% **VII**. При гидрировании 690 *мг* **VI** в 60 *мл* этилацетата, содержащего 1 *мл* 80%-ной H_2SO_4 в присутствии 200 *мг* 5%-ного Pd/C получен **VIII** в виде 2 полиморфных форм, т. пл. 82—83° (пластинки) и 93—94° (призмы); 2,4-динитрофенилгидразон **VIII**, т. пл. 169—170°. Аналогичным образом при гидрировании 200 *мг* **VII** в 25 *мл* этилацетата, содержащем 1,25 *мл* конц. H_2SO_4 в присутствии 100 *г* Pd/C, образуется **VIII**. 200 *мл* эфирного р-ра, содержащего 28,6 ммоля $(C_6H_5)_3CNa$ прибавляют (атмосфера N_2) к 1 *г* (3,5 ммоля) **VIII** и оставляют на 3 дня при 20°, после чего кипятят 5 час. при 100° и после обработки и хроматографирования на силикагеле получают 90 *мг* **IX**, т. пл. 103—104°; 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 205—206°. Р-р 200 *мг* **IX** в 20 *мл* спирта гидрируют в присутствии 50 *мг* 5%-ного Pd/C и получают **X**, т. пл. 107—108°. Приведены данные ИК- и УФ-спектров для всех полученных соединений. С. Ананченко

51373. Опыты синтеза стероидов. XII. Частично гидрированные три- и тетрациклические соединения. Бухта, Цинер (Versuche zur Synthese von Steroiden XII. Partiell Hydrierte tri- und tetracyclische Verbindungen. Buchta Emil, Ziener Hermann), Liebigs Ann. Chem., 1956, **601**, № 1—3, 155—169 (нем.)

Синтезированы 1-кето-1,2,3,4-тетрагидроциклопентано-(3,4)-нафталин (**I**), *цис*- и *транс*-9-кето-1,2,3,4,9,10,11,12-октагидрофенантрены (**IIa и б**), 4-кето-1,2,3,4-тетрагидроциклопентано-(1,2)-фенантрен (**III**), *цис* и *транс*-11-кето-1,2,3,4,11,12,13,14-октагидрохризены (**IVa и б**) и 4-кето-1,2,3,4 - тетрагидро - 3′ - метилциклопентано-(1′,2′ : 1,2)-фенантрен (**V**). **III**, **IVa** и **IVб** восстановлены в соответствующие углеводороды, а **V** превращен в 3′-метилциклопентано-(1′,2′ : 1,2)-фенантрен (**VI**, углеводород Дильса). К р-ру 12 *г* этилового эфира 2-кетоциклопентилуксусной к-ты (**VII**) в 50 *мл* абс. эфира прибавляют при 0° р-р C_6H_5MgBr (из 11,0 *г* C_6H_5Br и 1,7 *г* Mg в 50 *мл* абс. эфира), размешивают 1 час при 0° и 1 час при ~20° и разлагают 2 н. H_2SO_4; продукт р-ции перегоняют, фракцию с т. кип. 130—135°/0,05 *мм* кипятят 3 часа с 3 *г* KOH в 50 *мл* CH_3OH и получают 2-окси-2-фенилциклопентилуксусную к-ту (**VIII**), выход 30% т. пл. 92—93° (в виде **VIII**·0,5 H_2O из эф.-петр. эф.; 1 : 1). **VIII** при нагревании до 100° в вакууме превращается в лактон **VIII** (**IX**), выход 74%, т. кип. 127—129°/0,05 *мм*. 3 *г* **IX** кипятят 24 часа с 30 *г* амальгамированного Zn в 60 *мл* $C_6H_5CH_3$, 90 *мл* конц. HCl и 35 *мл* воды, добавляя через каждые 6 час. 25 *мл* конц. HCl, и получают 2-фенилциклопентилуксусную к-ту (**X**), выход 79%, т. кип. 146—147°/0,15 *мм*. 2,4 *г* **X** растворяют в 25 *мл* безводн. HF, выдерживают 20 мин. при 0°, выливают в 250 *мл* конц. р-ра K_2CO_3 и получают **I**, выход 65%, т. пл. 89—90° (из петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон (ДНФГ), т. пл. 224—225° (из этилацетата-CH_3OH; 1 : 1). При взаимодействии 9 *г* этилового эфира 2-кетоциклогексилуксусной к-ты (**XI**) с C_6H_5MgBr (из 7,7 *г* C_6H_5Br и 1,2 *г* Mg в 50 *мл* абс. эфира) 1 час при 0° сразу получают лактон 2-окси-2-фенилциклогексилуксусной к-ты (**XII**, к-та **XIII**), выход 52%, т. пл. 56—58° (из петр. эф.). **XII** (8 *г*) при кипячении 5 час. с 5 *г* KOH в 50 *мл* CH_3OH дает **XIII**, выход 86,5%, т. пл. 132—134° (из эф.-петр. эф.; 1 : 5). При восстановлении **XII** аналогично **IX** получают смесь *цис*- и *транс*-2-фенилциклогексилуксусных к-т (**XIVa и б**), выход 72%. Р-р 4 *г* смеси **XIVa** и **XIVб** в лед. CH_3COOH разбавляют водой до появления мути; при стоянии выпадает **XIVa**, выход после повторного осаждения 0,5 *г*, т. пл. 168—170° (из 50%-ного сп.). Из маточного р-ра выделяют **XIVб**, выход 1,8 *г*, т. пл. 112—114° (из 50%-ного сп.). При циклизации **XIVa** и **XIVб** аналогично **X** получают соответственно **IIa**, выход 85%, т. кип. 145°/0,2 *мм*; ДНФГ, т. пл. 224—225° (из C_5H_5N-воды; 1 : 1), и **IIб**, выход 85%, т. пл. 96—97° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 246—248° (из C_5H_5N). К р-ру 23 *г* **VII** в 50 *мл* абс. эфира прибавляют при 0° р-р β-$C_{10}H_7MgBr$ (**XV**, из 28 *г* β-$C_{10}H_7Br$ и 3,25 *г* Mg в 100 *мл* абс. эф.), выдерживают 1 час при 0° и 1 час при ~20° и разлагают разб. H_2SO_4 при 0°; продукт р-ции кипятят 2 часа с 8 *г* KOH в 100 *мл* CH_3OH; полученную в виде масла к-ту перегоняют в вакууме и получают лактон 2-окси-2-β-нафтилциклопентилуксусной к-ты (**XVI**), выход 22%, т. кип. 160—190°/0,1 *мм*, т. пл. 105—107° (из CH_3OH). Аналогично из **XI** и **XV** получают лактон 2-окси-2-β-нафтилциклогексилуксусной к-ты (**XVII**), выход 20%, т. кип. 195—205°/0,04 *мм*, т. пл. 110—112° (из CH_3OH), а из этилового эфира 3-кето-1-метилциклопентил-2-уксусной к-ты (получен гидрированием 20 *г* этилового эфира (1-метилциклопентен-1-он-3-ил-2)-уксусной к-ты в 100 *мл* абс. спирта в присутствии 10 *г* 2%-ного Pd/$CaCO_3$ при ~20°, выход 95%, т. кип. 132—134°/11 *мм*) и **XV** — лактон 3-окси-1-метил-3-β-нафтилциклопентил-2-уксусной к-ты (**XVIII**), выход 17%, т. кип. 175—185°/0,01 *мм*, т. пл. 94—95° (из CH_3OH). **XVI** (7 *г*) восстанавливают аналогично **IX** (30 *г* Zn) и полученную 2-β-нафтилциклопентилуксусную к-ту (выход 80%, т. кип. 170—190°/0,1 *мм*) циклизуют действием безводн. HF (0°, 20 мин.) в **III**, очищ. хроматографией на Al_2O_3 (вымывание C_6H_6) и возгонкой в вакууме, выход 72%, т. пл. 119—120° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 234—235° (из C_5H_5N). **XVII** (4 *г*) восстанавливают аналогично **IX** (20 *г* Zn) и получают смесь *цис*- и *транс*-2-β-нафтилциклогексил-уксусных к-т (**XIXa и б**), выход 75%, разделенную кристаллизацией из CH_3OH: **XIXa** (менее растворима), выход 0,7 *г*, т. пл. 200—201°; **XIXб**, выход 1,5 *г*, т. пл. 131—133°. **XIXa** (1,5 *г*) при действии безводн. HF (20 *мл*, 0°, 20 мин.) дает **IVa**, очищ. возгонкой в вакууме, выход 72%, т. пл.87—88° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 205—207° (из C_5H_5N). Аналогично из **XIXб** получ. в вакууме, выход 72%, т. пл. 87—88° (из сп.); ДНФГ, т. пл. 222—225° (из C_5H_5N). Этим же путем из **XVIII** через 1-метил-3-β-нафтилциклопентил-2-уксусную к-ту (**XX**, выход 75%, т. кип. 195—205°/0,05 *мм*) получают **V** выход 72% (на **XX**), т. пл. 121—123° (из сп.). 1 *г* **III** кипятят 24 часа с 10 *г* амальгамированного Zn в 20 *мл* $C_6H_5CH_3$, 50 *мл* конц. HCl и 10 *мл* воды, добавляя через каждые 6 час. 5 *мл* конц. HCl, и получают 1,2,3,4-тетрагидроциклопентано-(1,2)-нафталин (по-видимому, *транс*-изомер), выход 27%, т. кип. 145—160°/1,8 *мм*, т. пл. 85—87° (из сп.). Аналогично из **IVa** получают *цис*-1,2,3,4,11,12,13,14-октагидрохризен (**XXIa**), выход 21%, т. кип. 184°/0,4 *мм*, т. пл. 84—85° (из сп.), а из **IVб** — соответственно *транс*-изомер (**XXIб**), выход 15,5%, т. кип. 184—186°/0,2 *мм*, т. пл. 110—111° (из сп.). **XXIa** и **XXIб** при дегидрировании нагреванием 30 мин. при 300—320° с 10%-ным Pd/C (30 *мг* на 0,11 *г* **XXIa**) дают хризен. 3,5 *г* **V** восстанавливают 0,5 *г* $LiAlH_4$ в 200 *мл* абс. эфира (2 часа при ~20° и 2 часа при кипении) и получают 4-окси-1,2,3,4-тетрагидро-3′-метилциклопентано-(1′,2′ : 1 : 2)-фенантрен (**XXII**), выход 91%, т. пл. 112—114° (из эф.-петр. эф.; 1 : 10) **XXII** (2,6 *г*) при нагревании с 500 *мг* 10%-ного Pd/C (300—320°, 30 мин.) превращается в **VI**, очищ. возгонкой в вакууме и зонной плавкой, выход 73%, т. пл. 126—128°

(из сп.); пикрат, т. пл. 129—130°. Отмечено, что *транс*-изомеры соединений с двумя сочлененными гидрированными кольцами имеют более высокую т-ру плавления, чем соответствующие *цис*-изомеры. Сообщение XI см. РЖХим, 1956, 71790. В. Коптюг

51374. О фитостерине, выделенном из корней *Glycyrrhiza glabra*. Сообщение II. Ромео, Виллотти, Карелли (Su un fitosterolo isolato dalle radici di *Glycyrrhiza glabra*. Nota II. Romeo Aurelio, Villotti Riccardo, Carelli Vincenzo), Ann. chimica, 1956, **46**, № 12, 1092—1104 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. РЖХим, 1956, 58156) фитостерин (I), выделенный из корней *Glycyrrhiza glabra*, идентифицирован как 22,23-дигидростигмастерин. **I** при гидрировании (CH_3COOH-эфир, PtO_2, 50—60; 30 *ат*) дает известный ацетат стигмастанола (II — спирт), т. пл. 129—130° (из ацетона) $[\alpha]^{20}D$ +16° (30,02 *мг* в 3 *мл* хлф.), идентичный с образцом, полученным из ацетата стигмастерина (**III** — спирт). Омыление обоих образцов ацетатов (3%-ный метанольный KOH, кипячение) дало один и тот же **II**, т. пл. 133—134° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +25° (20,01 *мг* в 2 *мл* хлф.). Оба образца **II** и ацетатов **II** имеют одинаковые кристаллографич. данные (КД). Ацетат **I**, т. пл. 122—123°, $[\alpha]^{20}D$ —36° (10 *мг* в 1 *мл* хлф.) и бензоат **I**, т. пл. 144—145° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —15° (10,1 *мг* в 1 *мл* хлф.), полученных как из **I**, так и синтетически; их КД также совпадают. Синтетич. и природный **I** по константам и КД идентичны. Получен 3,5-динитробензоат **I**, т. пл. 202—204° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —10,5° (25 *мг* в 2,5 *мл* хлф.), приведены его КД. Синтетически **I** получен по схеме: **III** → *n*-толуолсульфонат **III**, т. пл. 146—147° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ —47° (46,25 *мг* в 5 *мл* хлф.) → метиловый эфир 3,5-цикло-Δ^{22}-стигмастенола-6, т. пл. 54—55° (из ацетона), $[\alpha]^{20}D$ +34,6° (20,5 *мг* в 2,5 *мл* хлф.) **I**. КД для **I** отличаются от данных для фитостерина, выделенного из камеди (Phil. Trans. Roy. Soc., A., 1940, **339A**, 135), которому была приписана структура **I**. Л. Яновская

51375. 20ξ-оксихолестерин. Петров, Стюарт-Уэбб (20ξ-hydroxycholesterol. Petrow Vladimir, Stuart-Webb Isobel A., Mrs), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4675—4676 (англ.)

При ацетилировании продукта взаимодействия ацетата Δ^5-прегненол-3β-она-20 (I) с *изо*-$C_6H_{13}MgBr$ (II) получен 3-ацетат 20ξ-оксихолестерина (**III**). Омыление **III** дало Δ^5-холестендиол-3β-20ξ (**IV**), который окислен по методу Оппенауэра в Δ^4-20ξ-оксихолестенон-3 (**V**). Р-р 3,58 *г* **I** в 150 *мл* бензола приливают к р-ру **II** (из 2,4 *г* Mg, 1,65 *г* *изо*-$C_6H_{13}Br$ и 100 *мл* эф.), отгоняют, пока т-ра не достигнет 78°, и кипятят еще 3 часа. По охлаждении смесь обрабатывают р-ром NH_4Cl, экстрагируют бензолом, выделенное масло ацетилируют при помощи $(CH_3CO)_2O$ в пиридине (1 час при 100°), хроматографируют бензольный р-р на Al_2O_3 и вымывают **III** (смесью бзл.-эф., 6,5 : 1), т. пл. 155—156° (из CH_3OH), $[\alpha]^{23}D$ —58° (*c* 0,455). Обрабатывают 220 *мг* **III** в 20 *мл* CH_3OH р-ром 140 *мг* K_2CO_3 в 2 *мл* воды 12 час. при ~ 20°, экстрагируют $CHCl_3$ и получают **IV**, т. пл. 123—125° (из ацетона-гексана), $[\alpha]^{22}D$ —52° (*c* 0,369). Смесь 1 *г* **IV**, 13 *мл* циклогексанона и р-ра 1 *г* *трет*-бутилата Al в 8 *мл* толуола кипятят 40 мин. и выделяют **V**, т. пл. 137—138° (из водн. CH_3OH), $[\alpha]^{22}D$ +66° (*c* 0,592). Аналогично, исходя из **I** и соответствующего галоидалкила, получены аналоги **IV** (перечислены R,R′, т. пл. в °C, $[\alpha]D$, *c*): H, CH_3, 187, $[\alpha]^{23}D$ —65, 0,291; H, C_2H_5, 167—168, $[\alpha]^{24}D$ —65°, 0,46; CH_3CO, C_2H_5, 172—173, $[\alpha]^{23}D$ —64, 0,823; H, *н*-C_4H_9, 112—114, —, —; H, *н*-C_5H_{11}, 123, $[\alpha]^{24}D$ —61, 0,604; CH_3CO, *н*-C_5H_{11}, 155, $[\alpha]^{22}D$ —57, 0,402, $[\alpha]D$ измерены в $CHCl_3$. М. Бурмистрова

51376. Производные холестенона. Микинс, Родиг (Compounds derived from cholestenone. Meakins G. D., Rodig O. R.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4679—4681 (англ.)

Описан синтез 4-метил-(I) и 4-(карбоксиэтил-2′)-(II)-Δ^4-холестенонов-3. Эфирный р-р 0,73 *г* C_2H_5MgJ прибавляют при 0° в токе N_2 к р-ру 1,5 *г* лактона енола (**III**) в 15 *мл* эфира, выдерживают 13 час. при 0° и разлагают 6 н. HCl; выделенное извлечением эфиром в-во кипятят 3 часа в атмосфере N_2 с р-ром 2,05 *г* NaOH в 10 *мл* воды и 60 *мл* CH_3OH и получают **I**, очищ. хроматографией на 50 *г* Al_2O_3 (вымывание C_6H_6), выход 1,06 *г*, т. пл. 102—103° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ —108° (*c* 0,9; хлф.). **I** (190 *мг*) восстанавливают Li (100 *мг* в 35 *мл* абс. эф.) в жидком NH_3 (75 *мл*), продукт р-ции хроматографируют на 20 *г* Al_2O_3 и вымыванием C_6H_6-эфир (19 : 1) выделяют 4α-метилхолестанон (**IV**), выход 130 *мг*, т. пл. 123—124° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +26° (*c* 1,1; хлф.). При гидрировании 500 *мг* **I** в 10 *мл* лед. CH_3COOH в присутствии Pt (из 150 *мг* PtO_2) и окислении продукта гидрирования в ацетоне 8 н. р-ром CrO_3 также получен **IV**, выход 85 *мг*. К р-ру 2 *г* холестенона в 20 *мл* эфира прибавляют в токе N_2 7 *мл* 1 *M* р-ра *трет*-C_4H_9OK и *трет*-C_4H_9OH и затем за 5 мин. (при 0°) р-р 0,6 *г* $CH_2{=}CHCOOCH_3$ в 10 *мл* эфира, размешивают 1,5 часа при 0° и 1 час при 20°, добавляют 5 *мл* воды, р-ритель удаляют в вакууме, остаток кипятят 2,5 часа в атмосфере N_2 с р-ром 10 *г* KOH в 60 *мл* 50%-ного водн. CH_3OH и выделяют **II**, выход 1,3 *г*, т. пл. 136—138° (из ацетона), $[\alpha]D$ —88° (*c* 1,0; хлф.). Приведены данные УФ-спектров **I** и **II** и ИК-спектров **I**, **II** и **IV**. В. Коптюг

51377. Гидрирование органических веществ над Ni по Урусибара. I. Гидрирование стероидов. Нисимура (漆原ニッケルによる有機化合物の還元. 第1報. ステロイドの還元B西村重夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 2, 340—343 (японск.)

Изучено гидрирование 3-, 6- и 7-кетостероидов и ацетата 6-нитрохолестерина (I) над Ni-B-катализатором Урусибара при 10—15° и нормальном давлении в спирте, и дегидрохолевой к-ты (II) в водно-щел. р-ре. В последнем случае получают только 3α-OH-производное, из холестанона-3 (**III**) — 90% β- и 10% α-холестанола, из копростанона (**IV**) — 58% α- и 42% β-копростанола. Из холестанол-3β-она-6 получают с выходом 90% только холестандиол-3β, 6β, а из холестанол-3β-она-7 (**V**) равные кол-ва 7α- и 7β-спиртов. При гидрировании **I** получают оксим ацетата холестанол-3β-она-6 с выходом 70%. При гидрировании Δ^4-холестанона-3 восстанавливается и двойная связь и кетогруппа и получают смесь всех четырех изомерных спиртов (СМ) в таком соотношении, которое образуется при восстановлении равных кол-в **III** и **IV**. В ацетате 7-кетохолестерина восстанавливается только двойная связь и получают ацетат **V**. Для получения Ni-B-катализатора 5 *г* Zn-пыли при 80—90° 1—2 мин. обрабатывают р-ром 2 *г* $NiCl_2$ в 10 *мл* воды, промывают водой, перемешивают с 100 *мл* 10%-ного NaOH при 50—60° 15—25 мин., промывают водой и хранят под спиртом. 0,3 *г* стероида гид-

рируют над 0,45 *г* катализатора (с 2 *г* Zn) в 30—40 *мл* спирта. Приведены график гидрирования II в водно-щел. и спирт. р-рах и диаграмма плавления СМ разного состава. Н. Швецов

51378. Стереохимия восстановления некоторых стероидных кетонов гидридами. Добен, Бланз, Жу, Микели (The stereochemistry of the hydride reduction of some steroidal ketones. Dauben William G., Blanz Erwin J., Jr, Jiu James, Micheli Robert A.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 15, 3752—3755 (англ.)

С целью изучения стерич. направленности восстановления кетогруппы гидридами металлов было исследовано восстановление холестанона-2 (I) и холестанол-3β-она-7 (II) с $LiAlH_4$ и $NaBH_4$. При восстановлении I с $LiAlH_4$ образуется 52% холестанола-2β (III) (с аксиальным OH) и 37% холестанола-2α (IV) (с экваториальным OH). Большее по сравнению с холестаноном-3 (V) (Shoppee C. W., Summers G. H. R., J. Chem. Soc., 1950, 687) кол-во α-изомера, образующегося путем атаки с β-стороны, указывает, что пространственные затруднения со стороны аксиальной $C_{(18)}$-метильной группы не являются определяющим фактором. В случае восстановления I $NaBH_4$ такие затруднения играют большую роль и образуется 71% III и 16% IV. Восстановление более стерически затрудненного 3-ацетата-II (IIa) $LiAlH_4$ привело к смеси, содержащей 57% холестандиола-3β,7α (VI) и 43% холестандиола-3β,7β (VII). Аналогичная р-ция с $NaBH_4$ привела к 73% VI и 27% VII. Восстановление 0,5 *г* I $LiAlH_4$ в эфире (1 час., 20°) дало 495 *мг* смеси III и IV, хроматографированием которой на SiO_2 выделено 259 *мг* III, т. пл. 153,3—155,1° (из CH_3OH), и 178 *мг* IV, т. пл. 177,1—178,9° (из эф.). Аналогично 0,5 *г* I при действии 0,2 *г* $NaBH_4$ в водн. CH_3OH (80°, 3 часа) дали 488 *мг* смеси, хроматографированием которой на SiO_2 выделено 22 *мг* I, 342 *мг* III, т. пл. 153—155°, и 76 *мг* IV, т. пл. 177—179°. Ацетат холестерина действием *трет*-бутилхромата с 65%-ным выходом превращен в ацетат 7-кетохолестерина, 15 *г* которого гидрировались последовательно в этилацетате на PtO_2 и в CH_3COOH на PtO_2. Получено 9,2 *г* смеси 3-ацетатов холестандиолов-3β,7 (VIII) 61%, т. пл. 95—105°. VIII окислялся CrO_3 в водн. CH_3COOH (16 час., 20°) в 8,08 *г* IIa, т. пл. 146,3—147,4°. Омылением 4,55 *г* IIa с помощью спирт. KOH (1 час, 80°) получено 3,89 *г* II, т. пл. 156,3—158° (из водн. сп.). Восстановление 2,24 *г* IIa $LiAlH_4$ в эфире привело к 2,05 *г* смеси VI и VII, $[\alpha]^{25}D$ +28,1° (*с* 1,012), хроматографированием 1,08 *г* которой на Al_2O_3 было выделено 3 *мг* некристаллич. материала и 1,01 *г* смеси VI и VII, 93,5% $[\alpha]^{26}D$ +26,9° (α +0,286, *с* 1,062), что соответствует $[\alpha]D$ смеси, содержащей 57% VI и 43% VII. Аналогично, кипячение 0,5 *г* IIa с $LiAlH_4$ в тетрагидрофуране (1 час) привело к смеси с $[\alpha]^{25}D$ +23,2° (α +0,252, *с* 1,086), соответствующей 65% VI и 35% VII. 0,822 *г* II восстанавливались $NaBH_4$ в водн. CH_3OH (22 часа, 20°, 2 часа, 100°); получено 0,792 *г* смеси VI и VII, $[\alpha]^{22}D$ +19,8° (α +0,252, *с* 1,828), что соответствует 73% VI и 27% VII. А. Камерницкий

51379. Стероиды. Вклад японской химии за послевоенное десятилетие. Кубота (ステロイド．戦後10 年の日本化學の寄與．久保田尚志)，化學の領域．Кагаку-но рёйки, J. Japan. Chem., 1956, **10**, № 6, 1—18 (японск.)

51380. Синтез некоторых холеновых кислот из норхолестенолона. Киприанов Г. И., Вейцман А. М., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 5, 612—615

Действием C_6H_5MgBr на ацетат Δ^5-26-норхолестенол-3β-она-25 (I) получен Δ^5-25-метил-25-фенил-Δ^5-гомохолендиол-3β,25, выход 72,5%, т. пл. 177—179°. Последний при кипячении с 10-кратным кол-вом CH_3COOH (12 час.) превращается в ацетат 25-метил-25-фенил-$\Delta^{5,24}$-гомохоладиенола-3β (II), выход 98%, т. пл. 121—122° (из ацетона). Окисление II CrO_3 в р-ре лед. CH_3COOH при 0—3° дает 3β-ацетокси-Δ^5-холеновую к-ту, выход 47,5%, т. пл. 184—185° (из сп.). При омылении II спирт. р-ром KOH получен 25-метил-25-фенил-$\Delta^{5,24}$-гомохоладиенол-3, выход 90%, т. пл. 122—124° (из сп.), который окислением по Оппенауэру (изопропилат Al, циклогексанон, толуол) превращен в 25-метил-25-фенил-$\Delta^{4,24}$-гомохоладиенон-3, выход 70%, т. пл. 117—118° (из эф.). Окислением последнего CrO_3 в лед. CH_3COOH получена Δ^5-3-кетохоленовая к-та, выход 70%, т. пл. 182—184°. При окислении I гипобромитом Na в р-ре спирта и $CHCl_3$ получена Δ^5-3β-оксигомохоленовая к-та, выход 65%, т. пл. 210—212°; ацетат, т. пл. 187—189°. И. Зарецкая

51381. О стероидах. VII. Азотнокислые эфиры в ряду желчных кислот. Тэнэсеску, Гаия, Ходошан, Тердик (Despre steroide. VII. Esteri nitrici în clasa acizilor biliari. Tănăsescu I., Ganea I., Hodoşan F., Terdic M.), Studii şi cercetări de chim., 1956, **4**, № 1—2, 21—30 (рум.; рез. русск., франц.)

Действием HNO_3 в $(CH_3CO)_2O$ на метиловые эфиры холевой к-ты (I) 3-ацетилхолевой (II), 3-карбэтоксихолевой к-ты (III), литохолевой к-ты (IV) и дезоксихолевую к-ту (V) получены соответствующие азотнокислые эфиры и изучены некоторые их превращения. Тринитрат I (VI) при щел. гидролизе образовал тринитрат холевой к-ты (VII), который в обычных условиях дал соответствующий этиловый эфир VII (VIII). При восстановительном ацетилировании VI получен триацетат I (IX). При действии Zn в CH_3COOH VI перешел в I. В этих же условиях динитрат V и нитрат (X) литохолевой к-ты (IVa) дали соответственно V и IVa. Динитраты II и III омылены щелочью в 7,12-динитрат холевой к-ты (XI), метиловый эфир (XII) которого при окислении CrO_3 образовал 7,12-динитрат метилового эфира 3-кето-7α,12α-диоксихолановой к-ты (XIII). При восстановлении XIII получен метиловый эфир 3-кето-7α,12α-диоксихолановой к-ты (XIV). К 12,5 *мл* HNO_3 (*d* 1,5) в 50 *мл* $(CH_3CO)_2O$ за 15 мин. при —5° прибавляют 5 *г* I в 50 *мл* $CHCl_3$, перемешивают 5 мин. при 0°, выливают в ледяную воду, из $CHCl_3$-р-ра выделяют 5 *г* VI, т. пл. 171—172° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ + 71,5° (*с* 4,369; хлф.). Аналогично получают (даны исходное в-во, продукт р-ции, т. пл. °C (из CH_3OH), $[\alpha]D$ (хлф.): V, динитрат V, 199 (разл., из лед. CH_3COOH), +96,1° (*с* 4,138); IV, нитрат IV, 113—114, 38,2° (*с* 3,137); II, динитрат II, 183—184 (разл.) 67,3° (*с* 1,552); III, динитрат III, 197—199 (разл.), +73,8° (*с* 10,3688). 5 *г* VI кипятят 4 часа с 200 *мл* 0,5 н. метанольного KOH, выделяют 3,5 *г* VII, т. пл. 214—215° (разл., из лед. CH_3COOH), $[\alpha]D$ +73° (*с* 2,155, ацетон). Аналогично получают (даны исходное в-во, продукт р-ции, т. пл. °C, $[\alpha]D$): нитрат IV, X, 169—170 (из CH_3OH), +39,2° (*с* 3,543; хлф.); динитрат II и III, XI, 206—208 (разл., из сп.), +63,5° (*с* 8,1996; диоксан). 0,35 *г* VII кипятят 30 мин с 20 *мл* абс. спирта и 0,7 *мл* конц. HCl, выделяют VIII, т. пл. 157—159° (из сп.), $[\alpha]D$ +73,6° (*с* 0,187; хлф.). Аналогично из динитрата V получают соответствующий метиловый эфир, т. пл. 105,5—106,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +92,8° (*с* 2,666; хлф.). К 5 *г* VI в 100 *мл* $(CH_3CO)_2O$ в течение 45 мин. прибавляют 30 *г* порошка Zn, фильтруют, выливают в воду, эфиром извлекают IX, т. пл. 83,5—88°. К 0,5 *г* VI в 13 *мл* лед. CH_3COOH прибавляют постепенно 2 *г* Zn, из фильтрата после разбавления водой выделяют I. Аналогично из XIII получают XIV, т. пл. 172—174° (из бзл.-петр. эф.). 2 *г* XI кипятят 3 часа с 300 *мл* CH_3OH и 6,4 *мл* конц. H_2SO_4, получают 1,65 *г* XII, т. пл. 172,5—173,5° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +61,7° (*с* 7,336; диоксан). К 3,5 *г* XII в 45 *мл* CH_3COOH при 15° прибавляют 1,8 *г* CrO_3 в 45 *мл* CH_3COOH, после стояния при ~20° (24 ча-

са) выделяют XIII, т. пл. 181—182° (из CH_3OH и этилацетата). Сообщение VI см. РЖХим, 1956, 35975.

С. Завьялов

51382. **Желчные кислоты и стероиды. 34. Приготовление спаренных желчных кислот через смешанные ангидриды угольной кислоты. Норман** (Preparation of conjugated bile acids using mixed carboxylic acid anhydrides. Bile acids and steroids. 34. Norman Arne), Arkiv kemi, 1955, 8, № 4, 331—342 (англ.)

Действием таурина и глицина на смешанные ангидриды угольной и различных желчных к-т (I) получены соответствующие спаренные желчные к-ты (II). Смешанные ангидриды получали взаимодействием $ClCOOC_2H_5$ с трибутиламиновой солью соответствующей I в диоксане. Через 15 мин. к этому р-ру прибавляли водн. р-р Na-соли глицина или таурина с небольшим избытком. Выделение и очистку производили обычными методами. В некоторых случаях, в частности, при получении II, меченных C^{14} в положении 24, применяли распределительное хроматографирование на гидрофобных носителях и на бумаге. Ниже приведены т. пл. II, выход II, т. пл. *Na*-солей II, их выход, $[\alpha]^{23}D$ для II и их Na-солей для конц-ий 1, 2,5 и 5 (для свободных к-т в спирте, для Na-солей в воде). Гликохолевая к-та (III) (нормальная форма) 165—168° (из сп.-этилацетата), 69% или 132—134° (из 5%-ного сп.), 30,6 ± 0,6, 30,5 ± 0,3, 30,4 ± 0,4; *пара*-форма III 190—195°, Na-соль III 230—240°, 95%, 29,2 ± 1,0, 26,5 ± 0,6, 24,0 ± 0,2; Na-соль таурохолевой к-ты (IV — к-та) 225—235°, 79%, 25,2 ± 1,0, 24,2 ± 0,4, 21,7 ± 0,3. Гликодезоксихолевая к-та (V) 187—188°, 76%, 45,9 ± 0,8, 46,4 ± 0,5, 46,2 ± 0,5, Na-соль 245—250°, —, 41,2 ± 1,0, 38,5 ± 0,6, 37,8 ± 0,4; Na-соль тауродезоксихолевой к-ты (VI — к-та) 171—176°, —, 37,0 ± 0,8, 34,4 ± 0,4, 33,7±0,3; Na-соль гликохенодезоксихолевой к-ты 160—170°, —, 9,2 ± 1,5, 8,5 ± 0,6, 7,2 ± 0,5; Na-соль таурохенодезоксихолевой к-ты (VII — к-та) 165—175°, —, 9,0 ± 1,2, 8,0 ± 0,6, 7,0 ± 0,5; гликолитохолевая к-та (VIII) 181—182° (из водн. сп.), 212—214° (из этилацетата), 66%, 30,6 ± 1,5, 29,9 ± 0,2, —; тауролитохолевая к-та (IX) 213—214°, 84%, 27,2 ± 0,8, —, —; гликохолановая к-та 204—206°, 68%, 23,6 ± 0,5, —, —; таурохолановая к-та (X) 241—243°, 79%, 21,3 ± 1,0, —, —; гликодегидрохолевая к-та 240—242°, 69%, 23,4 ± 0,5, —, — (в 90%-ном сп.); тауродегидрохолевая к-та 237—238°, 72%, 20,5±0,6, —, — (в 90%-ном сп.). Приведены аналогичные данные для I и их Na-солей. $[\alpha]D$ I и II мало различаются: $[\alpha]D$ солей уменьшается с увеличением конц-ии, что связано с образованием мицелл. Даны также т-ры плавления для Na-солей VIII, IX и X: 210—220°, 220—230° и 220—240°, соответственно. Получены III, IV, V, VI, VII и IX, меченые C^{14} в положении 24. Сообщение 33 см. РЖХимБх, 1957, 12988.

Н. Спасокукоцкий

51383. **О синтезе нестероидных андрогенов. Халецкий А. М., Запутряев Б. А.,** Ж. общ. химии, 1956, 26, № 11, 3026—3030

Получен диэтиловый эфир α,β-дициклопентанон-2,2'-этандикарбоновой-1,1 к-ты (I) и изучена его андрогенная активность. Взаимодействием этилового эфира циклопентанон-2-карбоновой-1 к-ты (II) в спирте с 40%-ным KOH при 2—3° получено его калиевое производное (III) в виде белого кристаллич. порошка, выход 87%. При нагревании 479 *г* III с 278 *г* CH_2BrCH_2Br в 300 *мл* сухого толуола при 120—125° в течение 92 час. и после соответствующей обработки получено 211 *г* смеси в-в, кипящей в широких пределах. Из фракции т. кип. 135—201°/1 *мм* выделено 3,25 *г* I, т. пл. 104—106° (из 50% сп.); моносемикарбазон, т. пл. 223—224° (разл.; из разб. CH_3COOH); *бис*-2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 247—248° (разл.; из этилацетата и ксилола). На крысах I обладает андрогенной активностью в дозе 15 γ. При электролизе Na-производного II в водн. CH_3OH (плотность тока 30 *mA/см*^{2} анод — платина, катод — никель, электролит 0,1 н. NaOH) получен диэтиловый эфир дициклопентанон-2,2-дикарбоновой-1,1' к-ты, т. пл. 105—105,5° (из 50%-ного CH_3OH); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 264° (разл.; из смеси сп. и дихлорэтана).

И. Зарецкая

51384. **Δ^4-Прегненол-3β-он-20. Гут** (3β-hydroxypregn-4-en-20-one. Gut Marcel), J. Organ. Chem., 1956, 21, № 11, 1327—1328 (англ.)

Синтезирован Δ^4-прегненол-3β-он-20 (I), гестогенная активность которого равна активности прогестерона. При кипячении смеси 15 *г* ацетата Δ^5-прегненол-3β-она-20 (II), 17 *мл* этиленгликоля, 1 *г* *n*-$C_7H_7SO_3H$ и 530 *мл* бензола в течение 18 час. получено 14,6 *г* кристаллов, из которых после хроматографирования над Al_2O_3 выделен 3-ацетат 20-этиленкеталя II (III), т. пл. 157—161° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ −20 ±2°. Омыление 10 *г* III с 5%-ным р-ром NaOH в CH_3OH (500 *мл*, 4 часа, 26°) дало 8,1 *г* неочищ. 20-этиленкеталя II (IV), т. пл. 163—166° (очистка хроматографией и перекристаллизацией). $[\alpha]^{26}D$ −39 ±2°. При окислении 7 *г* IV по Оппенауэру (изопропилат Al 3 *г*, толуол 250 *мл*; циклогексанон 40 *мл*; кипячение 1 час) получен (после хроматографирования над Al_2O_3) 20-этиленкеталь прогестерона (V), выход 5,9 *г*, т. пл. 189—191° (из CH_3OH), $[\alpha]D$ +119 ±2°. Восстановлением 2 *г* V с помощью $NaBH_4$ с последующим разделением при помощи дигитонина и хроматографированием над Al_2O_3 выделена фракция 20-этиленкеталя I (VI), т. пл. 170—173°, $[\alpha]^{26}D$ +71 ±2°. При обработке 300 *мг* VI 0,08%-ным р-ром $(COOH)_2$ в спирте (20 *мл*, 16 час., 25°) получен (после хроматографирования над Al_2O_3) I, выход 230 *мг*, т. пл. 155—161°, $[\alpha]^{26}D$ +135 ±2°. Строение полученных соединений доказывалось ИК- и УФ-спектрами.

И. Зарецкая

51385. **Микрометод, позволяющий обнаружить изомеризацию дигоксина в изодигоксин. Моза** (A micromethod for the detection of isomerization of digoxin to isodigoxin. Moza B. K.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C) 15, № 5, B251—B253 (англ.)

Описан микрометод, позволяющий обнаружить изомеризацию дигоксина (I), в изодигоксин (II), основанный на разделении I и II хроматографированием на бумаге и идентификации их с помощью специфич. цветных р-ций. Найдено, что I и II при обработке видоизмененным р-ром Келлера — Килиани (р-р А) на двойную связь в дигитоксозе дают в УФ-свете различную флуоресценцию. II получен по методу (Smith S., J. Chem. Soc., 1930, 2, 2481), разработанному для получения изодигоксигенина: р-р 100 *мг* I в 1 *мл* 10%-ного KOH разбавляли через 30 мин. 1 *мл* воды и 1 *мл* спирта подкисляли 1 *мл* 10% HCl. Через 30 мин. разбавляли 5 *мл* воды и концентрировали (37°) до выделения осадка. После центрифугирования осадок растворяли в CH_3OH и разбавляли водой до выделения тонких игл. Их отделяли, перекристаллизовывали 3 раза и сушили в вакууме над $CaCl_2$ (48 час.), т. пл. 246—248° (неиспр.; с разл.). II не дает пробу Легаля. Для открытия I и II применялись 1%-ные р-ры, которые наносили на ватман № 1. После высушивания встряхиванием на воздухе опрыскивали р-ром Б (пикриновая к-та) на двойную связь в лактонной боковой цепи. Пятно I окрашивается в оранжевый цвет, пятно II не окрашивается. После опрыскивания той же полоски бумаги р-ром А оба пятна окрашиваются в синий цвет. Другую полоску бумаги с пятнами I и II опрыскивали только р-ром А и после высушивания (~ 20°) нагревали (98—100°; 2 мин.). Пятно II окрашивается в фиолетовый цвет, изменяющийся в синий. Пятно I окрашивается в темно-синий цвет. В УФ-свете I дает яблочно-зеленую флуоресценцию, II — фиоле-

товую. Для разделения **I** и **II** на бумагу, высушенную в вакууме над $CaCl_2$ 24 часа, наносили смесь р-ров **I** и **II** по 10 γ каждого и для сравнения по 10 γ каждого отдельно. Для проявления употребляли ∼ 40 *мл* смеси р-рителей ($C_6H_6 : CH_3OH : H_2O$; 100 : 30 : 2) и вышеуказанные р-ры. R_f для **I** 0,51, для **II** 0,73. Метод полезен вследствие простоты и чувствительности и может применяться в тех случаях, где изомеризация не может быть обнаружена пробой Легаля. Для получения воспроизводимых результатов необходимо пропитывание хроматограммы в течение 30 мин. и предварительное высушивание бумаги в указанных условиях, так как скорость продвижения р-рителя зависит от влажности бумаги. Оптимальным кол-вом является 10 γ, хотя и при этом величина R_f колеблется в пределах 10%. При больших кол-вах пятна расплываются и R_f сильно меняются. Поэтому более надежными признаками изомеризации являются окраска и флуоресценция пятен. В. Мерлис

51386. Глюкозиды *Escrophulariaceas canarias.* **II. Ангидроканариенгенин А. Гонсалес, Калеро** (Glucosidos de las *Escrophulariaceas canarias.* II. Anhidrocanariengenina A. González A. G., Calero R.), An. Real. soc. espanola fis, y quim., 1955, **B51**, № 5, 341—350 (исп.; рез. англ.)

Описано выделение ангидроканариенгенина (**I**) из листьев *Digitalis canariensis* L. и на основании ряда свойств **I** предложены ф-лы для **I**, канариенгенина (**II**) и канариенглюкозида (**III**). Характерные р-ции, а также результаты титрования и элементарного анализа **I**, указывают на присутствие в **I** αβ-непредельного γ-лактонного цикла. Наличие двух сопряженных двойных связей подтверждается УФ-спектром **I**. Неспособность **I** к р-циям ацетилирования и бензоилирования в обычных условиях и образование изоангидроканариенгенина (**IV**) при действии щелочи на **I** позволяют предположить, что OH-группа **I** расположена при C_{14}. Присоединение углеводного остатка к OH-группе при C_3 **III** подтверждается легкостью дегидратации

II R = H
III R = $C_{13}H_{21}O_8$

при омылении **III**. Листья *D. canariensis* L. смешивают с $(NH_4)_2SO_4$, сушат на солнце, экстрагируют спиртом (4 дня, ∼ 20°), фильтруют и отгоняют спирт в вакууме. Остаток обрабатывает 4 *л* петр. эфира, нерастворимый осадок растворяют в 500 *мл* CH_3OH и нагревают 12 час. при 60° с 100 *мл* 5%-ной H_2SO_4. Из выпавшего осадка кипящим CH_3OH извлекают в-во с т. пл. 196—201°, которое нагревают 6 час. при 60° с 150 *мл* CH_3OH и 50 *мл* 5%-ной H_2SO_4, получают **I**, который после хроматографии на Al_2O_3 (вымывание $CHCl_3$ и CH_3OH) имеет т. пл. 212—214° (из CH_3OH), дает р-ции Легаля и Раймонда, дает красно-фиолетовое окрашивание с конц. H_2SO_4. **I** реагирует в $CHCl_3$ с 1 молем надбензойной к-ты при 0° (5 час.) и 2 молями при 15—18° (21 час). Чистота **I** подтверждается хроматографией на бумаге. 1 *г* **I** нагревают на водяной бане 3 часа с 100 *мл* 10%-ного метанольного KOH, при охлаждении выпадает неидентифицированное в-во с т. пл. 237—242°, из фильтрата экстракцией эфиром выделяют неидентифицированное в-во с т. пл. 65—67° (из CH_3OH-эф.; 2 : 1), водно-метанольный р-р подкисляют и эфиром извлекают **IV**, т. пл. 204—206°, [α] —123° (с 1,223; хлф.). Для выделения **I** можно применять также следующую методику: 4,75 *г* листьев *D. canariensis* извлекают 18 *л* спирта (8 дней ∼ 20°) после осаждения таннина посредством $Pb(OH)_2$ р-р, упаривают в вакууме, остаток экстрагируют водой (2 *л*) и полученный р-р нагревают 24 часа при 60° с 50 *мл* 5%-ной H_2SO_4. Выпавший осадок нагревают 14 час. при 60° с 1 *л* водн. CH_3OH (1 : 1) и 50 *мл* 5%-ной H_2SO_4, получают **I**. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8163. С. Завьялов

51387. Гликозиды и агликоны. Сообщение 161. Строение сармутогенина. Кюндиг-Хегедюш, Шиндлер (Die Konstitution von Sarmutogenin. Glykoside und Aglykone 161. Mitteilung. Kündig-Hegedüs H., Schindler O.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 3, 904—913 (нем.)

Доказана правильность предложенной ранее (см. сообщение 160 РЖХим, 1956, 78240) ф-лы строения сармутогенина (**I**), являющегося агликоном гликозидов амбозида (**II**), сармутозида и мусарозида. Ф-ла **I** основывается на свойствах сармутогенона (**III**), полученного ранее (Richter R. и др., Helv. Chim. Acta, 1951, **37**, 76) окислением **I** CrO_3. По УФ-спектру **III** содержат бутенолидное кольцо и кетогруппы у $C_{(11)}$ и $C_{(12)}$. С целью расщепления **I**, полученного гидролизом **II**, до соответствующей 14-β-оксиэтиановой к-ты, **I** превращен в 3,12-диацетат (**IV**), т. пл. 265—268° (испр.), который озонировали в р-ре уксусного эфира (—80°) и озонид подвергали восстановительному расщеплению Zn-пылью, после чего омыляли $KHCO_3$ в водн. CH_3OH (20°; 17 час.). Получен неочищ. некристаллизующийся кетоспирт (**V**), тотчас восстанавливающий щел. р-р аммиачного Ag (20°). Небольшую часть **V** окисляли CrO_3 в лед. CH_3COOH. Из нейтр. части выделено в-во (**VI**), т. пл. 286—290° (из хлф.-эф.), $[\alpha]^{27}D$ —11,98 ± 3° (*c* 0,9095; хлф.). По УФ-спектру **VI** является α-кетолактоном (лактон (21 → 14) 3β, 12β-диацетокси-14β-окси-12,20-дикетопрегнан-21 к-ты). Образование лактона **VI** доказывает наличие в **I** OH-группы у $C_{(14)}$, стоящей в *цис*-положении к заместителям у $O_{(17)}$. **V** окисляли также $NaJO_4$ (20°; 20 час. при pH 5,5—6,5, полученную некристаллизующуюся к-ту метилировали CH_2N_2 (в эф.) и очищали хроматографированием на Al_2O_3. Получен метиловый эфир 3β, 12β-диацетокси-11-кето-14-окси-14β-этиановой к-ты (**VII**), т. пл. 204—207° (испр.; из ацетона-эф.), $[\alpha]^{25}D$

I R = H
IV R = CH_3CO

+59,91 ± 1° (*c* 1,9012; хлф.), $[\alpha]D$ +59,6 ±3° (*c* 0,60416; CH_3OH). Элиминирование OH-группы у $C_{(14)}$ в **VII** проводили $SOCl_2$ в пиридине (0°; 1 час). Получен метиловый эфир $\Delta^{14,(15)}$ -3β, 12β-диацетокси-11-кетоэтиеновой к-ты (**VIII**), т. пл. 193—195° (испр.; из хлф.-эф.-пиридина), $[\alpha]^{24}D$ +59,52 ±5° (*c* 0,47718; хлф.), $[\alpha]^{26}D$ +63,65 ±2° (*c* 0,9896; CH_3OH). Гидрированием **VIII** с PtO_2 в лед. CH_3COOH получен метиловый эфир 3β, 12β-диацетокси-11-кетоэтиановой к-ты, т. пл. 237—239,5° (испр.; из ацетона-эф.-пиридина), $[\alpha]^{24}D$ +37,25 ±2° (*c* 1,020; хлф.), идентифицированный с образцом, полученным синтетич. путем. Так как **III** образуется при окислении каудогенина, то строение последнего также в значительной степени выясняется. Приведены ИК- и УФ-спектры полученных соединений и таблица мол. вращений. В. Мерлис

51388. Цветные реакции сердечных ядов как реакции боковой лактонной цепи. Зиверт (Farbreaktionen der Herzgifte als Reaktionen der Laktonseitenkette. Siewert G.), Planta med., 1956, **4**, № 5—6, 140—143. Diskuss., 143 (нем.)

При растворении сердечных ядов (СЯ) в пиперидине

или спирте, содержащем пиперидин, происходит перегруппировка, сопровождающаяся переходом двойной связи из α-, β-положения в β-, γ-положение. Добавление ароматич. альдегида (салицилового или пиперонала) вызывает развитие желтой окраски (медленное на холоду, быстрое при нагревании), сопровождаемое интенсивно-зеленой флуоресценцией. Выделены кристаллич. продукты р-ции. Омылением доказано сохранение лактонной группировки. При добавлении к водн. или водно-спирт. р-рам СЯ избытка щелочи происходит быстрое омыление лактона; скорость омыления при значительном избытке щелочи примерно равна скорости развития окраски при р-ции между разб. р-ром СЯ и сильно щел. р-ром пикриновой к-ты. При взаимодействии строфантина ($2—3\cdot10^{-5}$ *M*) с пикриновой к-той оранжевая окраска развивается за 10—20 мин. Указанная р-ция при ~1000-кратном избытке щелочи сопровождается омылением; образуется ненасыщ. оксикислота, превращающаяся в соответствующий альдегид. Дигиталигенин, образующийся за счет отщепления 2 молекул воды из гитоксигенина и не имеющий OH-группу $C_{(14)}$, не дает максимума окраски. Т. Леви

51389. Гликоалкалоид томатов. Колянкевич, Млодецкий, Шимчик (O glikoalkaloidzie pomidorów. Kolankiewicz Jadwiga, Młodecki Henryk, Szymczyk Franciszek), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, 7, № 6, 537—542 (польск.)

Изучался состав сахарной части гликоалкалоида (I), выделенного из плодов культурных и дикорастущих томатов. 2 *мг* I нагревают с 2 *мл* 2%-ной HCl 10 час. при 40° в ампулах без доступа воздуха, нейтрализуют конц. NH_4OH, фильтруют, упаривают в вакууме при 20°, растворяют в нескольких каплях воды; нейтр. р-ры хроматографируют на бумаге; р-рители фенол-вода (4 : 1) или *н*-$C_4H_9OH + CH_3COOH$ + вода (4 : 1 : 5). В последнем случае на дне камеры помещают 0,3 н. р-р NH_4OH и р-р 0,1 *г* NaCN в 5 *мл* воды. Проявляют смесью 0,93 *г* анилина, 1,6 *г* фталевой к-ты и 100 *мл* *н*-C_4H_9OH, насыщ. водой при ~20°; сушат 10 мин. при 105°. Обнаружены глюкоза, галактоза и ксилоза, из чего, а также из сравнения физ. и хим. свойств сделан вывод, что I является томатином, который найден и в листьях этих растений. Кол-во его в плодах незначительно. Т. Амбруш

51390. Некоторые реакции галостахина. Бородина Г. М., Ж. общ. химии, 1957, 27, № 1, 281—283

Из *l*- и *d*-фенилметиламинометилкарбинолов (*l*- и *d*-галостахин, Ж. общ. химии, 1947, 17, 1569) получены мононитропроизводные, выделенные в виде хлоргидратов (*l*-I и *d*-I). Группа NO_2 занимает, по-видимому, пара-положение к углеродной цепи, *l*-I, т. пл. 214—215°, $[\alpha]D$ —44,09° (*c* 7,28; вода). *d*-I, т. пл. 213—214°, $[\alpha]D$ +43,81° (*c* 8,24; вода). *d*- и *l*-I каталитически восстановлены с Pd/C до хлоргидратов *l*- и *d*-аминофенилметиламинометилкарбинолов. При сочетании диазосоединений последних с β-нафтолом получены соответствующие красители. Т. Платонова

51391. Тиоколхицин. V. N-озиды. Мюллер (La thiocolchicine. V. N-osides. Muller Georges), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 433 (франц.)

Из дезацетилтиоколхицина (I R = H) с хорошим выходом путем прямой конденсации получены N-глю-

II, III $R=C_6H_{11}O_5$ IV—VII $R=C_5H_9O_4$
VIII $R=C_5H_9O_3$

козид (II), N-галактозид (III), N-рибозид (IV), N-ксилозид (V), N-арабинозид (VI), N-ликсозид (VII), N-тиминозид (VIII). 2 *г* I и 1 *г* глюкозы 30 мин. кипятят в 20 *мл* метанола. После упарки кристаллизуется II, выход 63%, т. пл. 190° после потери H_2O при 135° (из водн. сп.), $[\alpha]D$ —504 ±20° (*c* 0,5; вода). III, т. пл. 184°, $[\alpha]D$ —445° ±20° (*c* 0,2; вода). IV, т. пл. 175°, $[\alpha]D$ —345° ±20° (*c* 0,2; вода), V, т. пл. 173°, $[\alpha]D$ —482° ±20° (*c* 0,2; вода), VI, т. пл. 159°, $[\alpha]D$ —220° ±20° (*c* 0,2; метанол). VII, т. пл. 199°, $[\alpha]D$ —257° ±20° (*c* 0,5; ацетон). VIII, т. пл. 150°, $[\alpha]D$ —265° ±20° (*c* 0,5; сп.). Все в-ва обладают антимитотич. действием аналогичным таковому I. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 16213. В. Киселев

51392. Строение кислоты с т. пл. 116°, образующейся при пиролизе чаксина. Сиддики, Хан, Шарма, Камал (Pyrolysis of chaksine. Constitution of the acid of M. P. 116 °C. Siddiqui S., Hahn G., Sharma V. N., Kamal A.), Chemistry and Industry, 1956, № 51, 1525 (англ.)

При пиролизе йодида чаксина в присутствии Cu- или Ag-стружек выделены фталевая к-та и к-та с т. пл. 116° (растворимая в воде и легком петр. эф.). Последняя идентична *п*-изопропилбензойной к-те. См. также РЖХим, 1957, 26992. В. Быховский

51393. Конфигурация некоторых индольных алкалоидов при $C_{(3)}$. Уенкерт, Ройчаудхури (The C-3 configuration of certain indole alkaloids. Wenkert Ernest, Roychaudhuri Dilip K.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 24, 6417—6418 (англ.)

Исследованием ИК-спектров в хлороформе различных пар $C_{(3)}$ эпимеров индольных алкалоидов установлено, что характер поглощения при 3,4—3,7 μ для C—H-связей указывает на стереоконфигурацию H-атома при $C_{(3)}$ этих алкалоидов и их производных. Все соединения с α-H при $C_{(3)}$ (нормальные или *алло*-соединения) имеют 2 и более полос средней силы сбоку главной полосы 3,46 μ (иохимбин; *d,l*-аллоиохимбан и аймалицин); соединения, имеющие β-ориентацию $C_{(3)}$ —H, т. е. *псевдо*- или *эпиалло*-соединения имеют только плечо около этой полосы 3,46 μ (ψ-иохимбин; *d,l*-эпиаллоиохимбан и 3-изоаймалицин). Приведены кривые. На основании этих измерений следующие в-ва являются нормальными или *алло*-системами: иохимбин, иохимбон, иохимбан, β-иохимбин, коринантин, аллоиохимбин, раувольсцин, 11-метоксиаллоиохимбан, метилизорезерпат, коринантеин, аймалицин и тетрагидроальстонин. К *псевдо*- или *эпиалло*-системам относятся: резерпин, рецинамин, дезерпидин, метилрезерпат, 3-эпи-α-иохимбин, ψ-иохимбин и ψ-иохимбан. Исходя из ИК-спектров серпин и метил-18-дезоксидезерпидат, а также алкалоиды неизвестной структуры: арицин, тетрафилин, резерпинин, майумбин, изорезерпилин и коринантеидин, относятся к нормальной или *алло*-структуре; изораухимбин, раунесцин, изораунесцин, рауйемидин, псевдорезерпин, изорезерпинин раумиторин, резерпилин и акуаммигин принадлежат к *псевдо*- или *эпиалло*-ряду. Л. Шаховский

51394. Идентичность изораухимбина и 3-*эпи*-α иохимбина. Гутарель, Гофман, Жано, Ле Ир, Нейс (Identité de l'isorauhimbine et de la 3-*épi*-α-yohimbine. Goutarel R., Hofmann A., Janot M.—M., Le Hir A., Neuss N.), Helv. chim. acta, 1957, 40, № 1, 156—160 (франц.; рез. нем.)

Изораухимбин (I), выделенный из корней *Rauwolfia serpentina* Benth., идентичен 3-эпи-α иохимбину (II). При эпимеризации у $C_{(2)}$ I и II переходят в α-иохимбин (III). В виду разности физ. констант (т-р плавления и $[\alpha]D$) I и II считали различными. Т-ра плавления I была определена ранее после кристаллизации из CH_3OH, а II — из водн. CH_3OH; при перекристаллизации I также из водн. CH_3OH смесь I и II не дала депрессии, т. пл. 225°. ИК-спектры I и II-оснований почти идентичны, а ИК-спектры ди-(*п*-толил)-L-тартратов I (IV) и II идентичны. 20 *мг* I растворяют в

0,5 *мл* CH_3OH, прибавляют 12 *мг* ди-(*n*-толил)-L-винной к-ты, выход **IV** 18 *мг*, т. пл. 174—175° (из CH_3OH). К р-ру 0,5 *г* I в 25 *мл* CH_3OOH приливают по каплям 56 *мл* 0,052 *M* р-ра $Pb(CH_3COO)_4$ в CH_3COOH, выдерживают 3 часа при 60°, выделяют в виде хлоргидрата тетрадегидро-I, выход 0,43 *г*, его растворяют в 30 *мл* CH_3OH, прибавляют 0,5 *г* KBH_4, кипятят 1 час, получают 0,28 *г* **III**, т. пл. 240° (из CH_3OH). К. Уткина

51395. Стереоспецифический синтез *dl*-аллоиохимбана и *dl*-3-эпиаллоиохимбана. Сторк, Хилл (The stereospecific synthesis of *dl*-alloyohimbane and *dl*-3-epialloyohimbane. Stork Gilbert, Hill Richard K.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 495—500 (англ.)

Разработан метод стереоспецифич. синтеза эпимерных аллоиохимбановых структур на примере *dl*-аллоиохимбана (I) и *dl*-3-эпиаллоиохимбана (II). При каталитич. гидрировании *dl*-Δ^3-дегидроаллоиохимбана (**III**) образуется **I**, так как в данном случае направление р-ции определяется пространственным строением **III** (присоединение H с наименее экранированной стороны). **III** при восстановлении Sn + HCl (к-та) также дает **I**. Восстановление **III** Na в жидком NH_3 приводит к **II** как более стабильному эпимеру. Обсуждается стереохимия р-ций образования **I** и **II**. CH_3ONa (из 35,2 *г* Na), 265 *г* $(COOC_2H_5)_2$, 233 *г* *цис*-декалона-2 (получен из β-нафтола через *цис*-декалол-2) и 900 *мл* абс. C_6H_6 встряхивают 30 мин. при охлаждении водой, через 12 час. смесь выливают в воду (0°), водн. слой подкисляют HCl (1 : 3), эфиром извлекают 3-карбэтоксиформил-*цис*-декалон-2 (**IV**), выход неочищ. 78%. 2 *г* **IV** в 25 *мл* этилацетата озонируют при —75° и прибавляют по каплям к 100 *мл* кипящей воды, выход *цис*-1,2-дикарбоксиметилциклогексана 0,83 *г*, т. пл. 160—161° (из воды). Последний пиролизом с BaO превращают в *цис*-гидринданон-2 (**V**), выход 81%, т. кип. 127—128°/45 *мм*; семикарбазон, т. пл. 215,5—216°. 0,36 моля $C_6H_5CO_3H$ и 0,32 моля **V** в 1250 *мл* $CHCl_3$ оставляют стоять на 10 дней (20°, в темноте), выход лактона *цис*-2-оксиметилциклогексилуксусной к-ты (**VI**) 80%, т. кип. 115—120°/4 *мм*. Р-р 4,1 *г* **VI** в 8 *мл* $CHCl_3$ насыщают 2,16 *г* HBr — газа (0°), добавляют 4,7 *мл* абс. спирта, 0,15 *мл* конц. H_2SO_4 и кипятят 12 час., выход этилового эфира *цис*-2-бромметилциклогексилуксусной к-ты (**VII**), 4 *г*, т. кип. 100—106°/1 *мм*. Взаимодействие **VI** с HBr — газом в $CHCl_3$ (3 дня, 20°) и последующая обработка р-ром $NaHCO_3$ приводят к *цис*-2-бромметилциклогексилуксусной к-те, т. пл. 65,5—66° (из циклогексана). **VII**, 2,5 *г* триптамина, 2 *г* NaJ и 50 *мл* $(CH_3)_2NCHO$ кипятят 24 часа, выливают в 250 *мл* воды (0°), содержащей 50 *мл* HCl (1 : 4), $CHCl_3$ извлекают *цис*-2-[2-(индолил-3)-этил]-октагидро-(2H)-изохинолон-3 (**VIII**), выход 20%, т. пл. 171—172° (из CH_3OH; выделен хроматографированием на Al_2O_3). 0,23 *г* **VIII** в 150 *мл* тетрагидрофурана (ТФ) кипятят 45 час. с 1,6 *г* $LiAlH_4$, выделяют *цис*-2-[2-(индолил-3)-этил]-декагидроизохинолин, выход йодметилата 0,2 *г*, т. пл. 234—236° (из CH_3OH). 0,308 *г* **VIII** в 8 *мл* $POCl_3$ кипятят 3 часа в атмосфере N_2, $POCl_3$ отгоняют, остаток обрабатывают 5%-ным NaOH и экстрагируют $CHCl_3$ в азоте, полученный неочищ. **III** гидрируют в 10 *мл* абс. спирта на PtO_2, **I** очищают хроматографированием, выход 0,12 *г*, т. пл. 143,5—144° (из CH_3OH). **III** (из 0,385 *г* **VIII**) при восстановлении Sn в HCl дает 0,1 *г* **I**. 1 *г* Na и 3 *мл* абс. $(CH_3)_3COH$ прибавляют (1 час) к **III** (из 0,3 *г* **VIII**) в 250 *мл* жидкого NH_3, смесь перемешивают 1 час, добавляют 0,3 *г* Na и через 1 час CH_3OH до исчезновения синего окрашивания, **II** очищают хроматографированием, выход 0,1 *г*, т. пл. 185—186° (из CH_3OH). 0,97 *г* $Br(CH_2)_3COOC_2H_5$ и 1,6 *г* триптамина в 50 *мл* $CH_3OC_2H_4OH$ кипятят 72 часа, выход N-[2-(индолил-3)-этил]-пирролидона 82%, т. пл. 136—137° (из CH_3OH); последний восстанавливают $LiAlH_4$ в ТФ до N-[2-(индолил-3)-этил]-пирролидина, выход 80—90%, т. пл. 109—110° (очищен возгонкой). Приведены ИК-спектры **I** и **II**. Е. Цветков

51396. Стереохимия коринантеина, дигидрокоринантеина и коринантеидина. Тамелен, Олдрич, Кац (Stereochemistry of corynantheine, dihydrocorynantheine and corynantheidine. Tamelen E. E. van, Aldrich P. E., Katz T. J.), Chemistry and Industry, 1956, № 30, 793 (англ.)

Изучалась структурная близость алкалоидов *Pseudocinchona africana* — коринантеина (I), дигидрокоринантеина (II) и коринантеидина (III) с группой индольных алкалоидов типа иохимбина. Проведен стереонаправленный синтез DL-дигидрокоринантеана (**IV**). Окислением *транс*-3,4-диэтилциклогексена, т. кип. 171—173°/730 *мм*, $KMnO_4$ получена DL-3,4-диэтиладипиновая к-та, переведенная в DL-*транс*-3,4-диэтилциклопентанон. Последний окислен $C_6H_5CO_3H$. Без выделения промежуточного лактона, действием спирт. р-ра HBr получен этиловый эфир *трео*-3,4-диэтил-5-бромвалериановой к-ты, т. кип. 137°/13 *мм*. При кипячении его спирт. р-ра с триптамином получен лактам N-(β-3'-индолилэтил)- *трео*-3,4-диэтил-5-аминовалериановой к-ты, т. пл. 124,5—125°. Циклизацией последнего $POCl_3$ и гидрированием с Pt из PtO_2 получен **IV**, т. пл. 154—156°. Каталитич. восстановление Δ^3-15,20-*транс*-системы иохимбанового типа приводит к более стабильной 3,15-*цис*-конфигурации, последняя приписана и **IV**. Из анализа условий получения коринантеаля следует наличие *Э*-связи $C_{(2)}$ — $C_{(3)}$ и 3,15,20-*цис*-*транс*-конфигурации в **I** и **II**. Для **III**, являющегося диастереомером **I** при $C_{(15)}$ и $C_{(20)}$ установлена 15,20-*цис*-конфигурация. А. Данилова

51397. Алкалоиды раувольфии. Яхонтов Л. Н., Успехи химии, 1957, **26**, № 2, 239—262

Обзор. Библ. 159 назв.

51398. Алкалоиды *Rauwolfia vomitoria* Afz. Обнаружение изорезерпилина и сарпагина. Пуассон, Гутарель (Alcaloïdes du *Rauwolfia vomitoria* Afz: Présence de l'isoréserpiline et de la sarpagine. Poisson Jacques, Goutarel Robert), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1703—1706 (франц.)

Из корней *Rauwolfia vomitoria* выделены алкалоиды изорезерпилин (I), выход 0,75 *г/кг* и сарпагин (II), выход 0,21 *г/кг*, т. пл. 360° (после возгонки при 280°/0,01 *мм*; в запаянном капилляре). **I** и **II** выделены ранее (РЖХим, 1955, 14083; 1956, 54573) из листьев *R. canescens* L. и корней *R. serpentina* соответственно. На основании анализа констант соединений и изучения ИК- и УФ-спектров для **I** предложено строение 10,11-диметоксиаймалицина; ф-ла **II** полностью не выяснена, по-видимому, **II** содержит 2,3-диалкил-5-оксииндольную группировку. Л. Иванова

51399. Полный синтез лизергиновой кислоты. Корнфелд, Форнефелд, Клайн, Манн, Моррисон, Джонс, Вудуорд (The total synthesis of lysergic acid. Kornfeld Edmund C., Fornefeld E. J., Kline G. Bruce, Mann Marjorie J., Morrison Dwight E., Jones Reuben G., Woodward R. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 13, 3087—3114 (англ.)

Осуществлен 15-стадийный синтез лизергиновой к-ты (I), исходя из β-индолилпропионовой к-ты (II). Каталитич. гидрированием и бензоилированием **II** получен 1-бензоил-3-(β-карбоксиэтил)-2,3-дигидроиндол (**III**),

хлорангидрид которого под действием $AlCl_3$ в CS_2 циклизуется в трициклич. кетон (**IV**). Бромирование **IV** привело к 4-бромпроизводному (**V**), при взаимодействии последнего с этиленкеталем метиламиноацетона (**VI**) в C_6H_6 образуется кеталь-кетон (**VII**). **VI** получен р-цией CH_3NH_2 с этиленкеталем бромацетона (**VIII**). Омыление **VII** привело к дикетону (**IX**), давшему при циклизации 9-кето-7-метил-4,5,5a,6,6a,7,8,9-октагидроиндолохинолин (**X**). Ацетилированием и восстановлением $NaBH_4$ **X** превращен в соответствующий спирт (**XI**). Действием $SOCl_2$ в жидком SO_2 **XI** переведен в хлорид (**XII**), а из последнего обработкой NaCN в жидкой HCN получен нитрил (**XIII**). При метанолизе **XIII** дал метиловый эфир (**XIV**), гидролизованный до 5,5a-дигидролизергиновой к-ты (**XV**). Дегидрированием со скелетным Ni в присутствии Na_3AsO_4 **XV** превращена в **I**. Из синтетич. **I** получен гидразид изолизергиновой к-ты (**XVI**). Попытки непосредственной циклизации **III** под действием H_2SO_4 или HF были неудачны. При действии $AlCl_3$ на хлорангидрид **III** в C_6H_6 продуктом р-ции является 1-бензоил-3-β-бензоилэтил-2,3-дигидроиндол (**XVII**). С целью получения трициклич. полупродукта метиловый эфир **III** подвергли конденсации с $(COOCH_3)_2$ (**XVIII**), однако образовавшееся оксалиловое производное (**XIX**) при гидролизе и декарбоксилировании дало 1-бензоил-α-кето-3-индолинилмасляную к-ту (**XX**). Гидролиз **IV** приводит к свободному основанию (**XXI**), дегидрированием которого с Pd/C в *n*-цимоле получен 5-кето-1,3,4,5-тетрагидробензиндол (**XXII**). Такое же дегидрирование **IV** и его N-ацетильного аналога (**XXIII**) (полученного ацетилированием **XXI**) привело к 1-бензоил- и 1-ацетил-5-окси-1,2-дигидробензиндолу (**XXIV** и **XXV** соответственно). Кроме синтеза **VII**, были предприняты другие попытки введения азота к C(4). При р-ции с CH_3NH_2 **V** дал 1-бензоил-4,5-диметиламино-1,2-дигидробензиндол (**XXVI**). Конденсацией **IV** с C_4H_9NO получен α-оксиминокетон (**XXVII**), но восстановить его в α-аминокетон (**XXVIII**) не удалось. Хлоргидрат **XXVIII** был получен действием на O-*n*-тозильное производное оксима **IV** C_2H_5OK, а затем к-ты, но основание **XXVIII** оказалось неустойчивым. **IV** конденсацией с $HCOOC_2H_5$ или с **XVIII** переведен соответственно в оксиметиленовое (**XXIX**) и метилоксалиловое (**XXX**) соединения. Действие на **XXIX** HN_3 в CF_3COOH в присутствии H_2SO_4 приводит одновременно к цианкетону (**XXXI**) и (с небольшим выходом) к формиламинокетону (**XXXII**). В этих же условиях **XXX** дает оксазол (**XXXIII**). При гидролизе как **XXXII**, так и **XXXIII** образуется аминокетон (**XXXIV**), неустойчивый подобно **XXVIII**. Исследована также возможность получения 4-алкиламинокетонов через оксиды. **IV** при взаимодействии с изопропенилацетатом и $HC(OC_2H_5)_3$ дал енольные производные (**XXXV** и **XXXVI** соответственно). Однако при обработке их перекисями вместо оксида был получен оксикетон (**XXXVII**). $NaBH_4$ восстанавливает **IV** до соответствующего спирта (**XXXVIII**), образовавшего под действием PBr_3 бромид (**XXXIX**). Последний р-цией с коллидином превращен в олефин (**XL**), переведенный в оксид (**XLI**) действием $C_6H_5CO_3H$. Гидрирование **XL** приводит к насыщ. соединению (**XLII**), получены также N-ацетильные аналоги **XL** и **XLII** (**XLIII** и **XLIV** соответственно). **XLI** присоединяет HBr, образуя бромгидрин (**XLV**), и перегруппировывается в присутствии $MgBr_2$ в 4-кетосоединение (**XLVI**). При взаимодействии с CH_3NH_2 **XLI** дает алкиламиноспирт (**XLVII**), а с **VI** — спиртокеталь (**XLVIII**). Окислить **XLVIII** до **VII** не удалось. Действие бромацетона превращает **XLVII** в полукеталь (**XLIX**), метанольный HCl переводит **XLVIII** и **XLIX** в метиловый эфир (**L**), использовать **XLIX** и **L** в дальнейшем синтезе не удалось. Предпринимались попытки построения кольца *D* путем введения углеродной цепи к C(5). С этой целью полученные из **IV** по р-ции Реформатского оксиэфиры (**LI** и **LII**) нагревались с HCOOH. Полученные ненасыщ. эфиры (**LIII** и **LIV**) гидролизуются щелочью до соответствующей к-ты (**LV**), которая последовательным действием $(COCl)_2$ в толуоле, CH_2N_2 в CH_2Cl_2 и водн. HBr превращена в бромкетон (**LVI**). Восстановление **LVI** $NaBH_4$ приводит к оксиду (**LVII**), который образует диоксид (**LVIII**) при взаимодействии с $C_6H_5CO_3H$. При р-ции с CH_3NH_2 **LVIII** дал тетрациклич. основание (**LIX**), однако общий низкий выход превращения **IV** → **LIX** делает этот путь малоудобным. Оксид (**LX**), полученный действием на **LIV** мононадфталевой к-ты (**LXI**), реагирует с CH_3NH_2, давая лактонам (**LXII**), а с $CH_3NHCH_2COOCH_3$ (**LXIII**) — давая лактон (**LXIV**) вместо ожидаемого диэфира. Синтез **VII**, исходя из **IV** первоначально был осуществлен в 9 стадий. По р-ции Дарзана в присутствии *трет*-C_4H_9OK **IV** был превращен в глицидный эфир (**LXV**), из соответствующей Na-соли (**LXVI**) действием минер. к-т получен насыщ. альдегид (**LXVII**), а действием пербромида пиридина и семикарбазида ненасыщ. альдегид (**LXVIII**) в виде семикарбазона (СК). Щел. H_2O_2 переводит **LXVIII** в оксид (**LXIX**), который при восстановлениии $NaBH_4$ дает эпоксиспирт (**LXX**). **LXX** получен также восстановлением **LXVIII** в ненасыщ. спирт (**LXXI**) и действием на **LXXI** $C_6H_5CO_3H$. Этот путь, однако, хуже из-за побочного образования при восстановлении **LXVIII** насыщ. спирта (**LXXII**). Р-ция **LXX** с **VI** привела к желаемому аминогликолю (**LXXIII**), но с малым выходом. Окислением

XI R=$COCH_3$, R'=OH; **XII** R=$COCH_3$, R'=Cl; **XIII** R=$COCH_3$; R'=CN; **XIV** R=H, R'=$COOCH_3$, **XV** R=H, R'=COOH, **LXXXV** R=$COCH_3$, R'=NHCHO

RN A B C D R' CH_3—N

HJO_4 **LXXIII** превращен в **VII**. С этиленгликолем **LXVIII** образует этиленацеталь (**LXXIV**), который окисляется $C_6H_5CO_3H$ до оксида (**LXXV**). Последний реагирует с CH_3NH_2, давая основание (**LXXVI**). Нитрил (**LXXVII**) получен присоединением к **LXXVI** акрилнитрила. Однако использовать **LXXVII** не удалось из-за невозможности омылить ацетальную функцию: метанолиз **LXXVII** приводит к эфиру (**LXXVIII**), действие 6 н. HCl — к нитрилу (**LXXIX**), горячая CH_3COOH превращает **LXXVII** в исходное **LXXVI**, в более жестких условиях происходит распад молекулы. Под действием $SOCl_2$ оксим **LXVIII** дегидратируется до ненасыщ. нитрила (**LXXX**). При р-ции **LXXX** с щел. H_2O_2 образуется эпоксиамид (**LXXXI**), давший с **VI** основание (**LXXXII**), обработка которого Pb_3O_4 вместо образования CO-группы привела к пентациклич. лактону (**LXXXIII**). При попытке получить **XIII** непосредственно из **XI** действием CuCN в конц. HCl произошла эпимеризация у C(9) и был выделен эпимерный спирт (**LXXXIV**). Обработкой **XI** жидкой HCN в присутствии эфирата BF_3 вместо **XIII** было получено формиламиносоединение (**LXXXV**). Первоначально дегидрирование **XV** проводилось обработкой ее Na-соли в кипящей воде Ni-катализатором. Это, однако, привело к к-те (**LXXXVI**) ненасыщ. в положении 5,5a, но насыщ. в кольце *D*. При дегидрировании с Pd/C в кипящем ксилоле N-ацетильный аналог **XIV** дал нафталиновое производное (**LXXXVII**). Р-р 94,6 *г* **II** в 600 *мл* воды, содержащей 20 *г* NaOH, гидрируют со 100 *г* Ni (20°, 20—30 *ат*), фильтрат бензоилируют по Шоттену — Бауману 180 *мл* C_6H_5COCl и 210 *мл* 12 н. NaOH (40°), выделяют **III**, выход 70%, т. пл. 151—153° (из CH_3OH). Получен также N-ацетильный аналог **III**, выход 63%, т. пл. 157—158° (из CH_3OH). Р-р хлорангидрида **III** (из 118 *г* **III** и 200 *мл* $SOCl_2$)

в 200 *мл* CS_2 прибавляют к суспензии 240 *г* $AlCl_3$ в 1,75 *л* CS_2, кипятят 1 час, разлагают 500 *г* льда, 250 *мл* конц. HCl и 500 *мл* воды, CS_2 отгоняют и C_6H_6 экстрагируют **IV**, выход 77%, т. пл. 146—147° (из бзл.-эф.), СК, т. пл. 260—262° (разл., из разб. CH_3COOH). Применение C_6H_6 вместо CS_2 приводит к **XVII**, выход 52%, т. пл. 101—102° (из сп.). К р-ру 304,7 *г* **IV** в 2,2 *л* лед. CH_3COOH прибавляют (40°, освещение 250 *вт*) 352 *г* $C_5H_5N \cdot HBr_3$, нагревают р-р 30 мин. при 55—60°, обрабатывают углем, концентрируют в вакууме и $CHCl_3$ извлекают **V**, выход 69%, т. пл. 180,5—181,5° (из CH_3COOH-эф. 1 : 1). Смесь 1,45 *кг* **VIII** (см. Kuhn M., J. prakt. Chem., 1940, **156**, 103) и 2,75 *кг* жидкого CH_3NH_2 нагревают 24 час. при 162—173° и 5,5—6,5 *ат*, выделяют **VI**, выход 80%, т. пл. 160—162°; хлоргидрат, т. пл. 165—167°. Р-р 270 *г* **V** и 307 *г* **VI** в 4,5 *л* абс. C_6H_6 кипятят 21 час в атмосфере N_2, фильтрат экстрагируют 2,5 *л* разб. HCl, смешивают экстракт с р-ром NaOH и $CHCl_3$ извлекают **VII**, выход 71%, т. пл. 135—136° (из ацетона); хлоргидрат · $(CH_3)_2CO$, т. пл. 138—139°, сульфат · $3H_2O$, т. пл. 153—155° (разл.). Гидролиз 20 *г* **VII** (5 дней при 37° с 250 *мл* конц. HCl и 250 *мл* воды в атмосфере N_2) привел к **IX**, выход 77%,

IV $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = R^4 = H$) **V** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = Br$, $R^4 = H$; **VII** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = N(CH_3)CH_2C(CH_3)OCH_2CH_2O$, $R^4 = H$; **IX** $R = H$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = N(CH_3)CH_2COCH_3$, $R^4 = H$; **XXI** $R = H$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = R^4 = H$; **XXIII** $R = COCH_3$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = R^4 = H$; **XXVII** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 + R^4 = NOH$; **XXVIII** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = NH_2$, $R^4 = H$; **XXIX** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 + R^4 = CHOH$; **XXX** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 + R^4 = C(OH)COOCH_3$; **XXXI** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = CN$, $R^4 = H$; **XXXII** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = NHCHO$, $R^4 = H$; **XXXIV** $R = H$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = NH_2$, $R^4 = H$; **XXXVII**, $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = O$, $R^3 = OH$, $R^4 = H$; **XXXVIII** $R = COC_6H_5$, $R^1 = H$, $R^2 = OH$, $R^3 = R^4 = H$; **XXXIX** $R = COC_6H_5$, $R^1 = H$, $R^2 = Br$, $R^3 = R^4 = H$; **XLI** $R = COC_6H_5$, $R^1 = H$, $R^2 + R^3 = 0$, $R^4 = H$; **XLII** $R = COC_6H_5$, $R^1 = R^3 = R^2 = R^4 = H$; **XLIV** $R = COCH_3$, $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$; **XLV** $R = COC_6H_5$, $R^1 = H$, $R^2 = OH$, $R^3 = Br$, $R^4 = H$; **XLVI** $R = COC_6H_5$, $R^1 = R^2 = H$, $R^3 + R^4 = O$; **XLVII** $R = COC_6H_5$, $R^1 = H$; $R^2 = OH$, $R^3 = NHCH_3$, $R^4 = H$; **XLVIII** $R = COC_6H_5$, $R^1 = H$, $R^2 = OH$, $R^3 = N(CH_3)CH_2C(CH_3)OCH_2CH_2O$, $R^4 = H$; **XLIX** $R = COC_6H_5$. $R^1 = H$, $R^2 + R^3 = -OC(OH)(CH_3)CH_2N(CH_3)-$, $R^4 = H$; **L** $R = H$, $R^1 = H$, $R^2 + R^3 = -OC(OCH_3)(CH_3)CH_2N(CH_3)-$, $R^4 = H$; **LI** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CH_2COOC_2H_5$, $R^2 = OH$, $R^3 = R^4 = H$; **LII** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CH_2COOCH_3$, $R^2 = OH$, $R^3 = R^4 = H$; **LVIII** $R = COC_6H_5$. $R^1 = CH_2CHOCH_2$, $R^2 + R^3 = O$, $R^4 = H$; **LIX** $R = COC_6H_5$, $R^1 = OH$, $R^2 + R^3 = -CH_2CHOHCH_2N(CH_3)-$, $R^4 = H$; **LX** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CH_2COOCH_3$, $R^2 + R^3 = O$, $R^4 = H$; **LXII** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 + R^3 = {=}CHCON(CH_3)-$, $R^4 = H$; **LXIVII** $R = COC_6H_5$. $R^1 + R^2 + R^3 = {=}CHCOO{=}$, $R^4 = H$; **LXV** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = -CH(COOC_2H_5)O-$, $R^3 = R^4 = H$; **LXVI** $R = COC_6H_5$, $R^1 + R^2 = -CH(COONa)O-$, $R^3 = R^4 = H$; **LXVII** **LXIX** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CHO$, $R^2 = R^3 + R^4 = H$; **LXIX** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CHO$, $R^2 + R^3 = 0$, $R^4 = H$; **LXX** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CH_2OH$, $R^2 + R^3 = O$, $R^4 = H$; **LXXII** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CH_2OH$, $R^2 = R^3 = R^4 = H$; **LXXIII** $R = COC_6H_5$. $R^1 = CH_2OH$, $R^2 = OH$, $R^3 = N(CH_3)CH_2C(CH_3)OCH_2CH_2O$, $R^4 = H$; **LXXV** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CHOCH_2CH_2O$, $R^2 + R^3 = O$, $R^4 = H$; **LXXVI** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CHOCH_2CH_2O$, $R^2 = OH$, $R^3 = NHCH_3$, $R^4 = H$; **LXXVI**, $R = COC_6H_5$, $R^1 = CHOCH_2CH_2O$, $R^2 = OH$, $R^3 = N(CH_3)CH_2CH_2CN$ $R^4 = HL$; **XXVIII**; $R = R^4 = H$, $R^1 = CHOCH_2CH_2O$, $R^2 - OH$, $R^3 = N(CH_3)CH_2CH_2COOCH_3$; **LXXIX** $R = R^4 = H$, $R^1 = CHOCH_2CH_2O$ $R^2 = OH$, $R^3 = N(CH_3)CH_2CH_2CN$; **LXXXI** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CONH_2$, $R^2 + R^3 = O$, $R^4 = H$; **LXXXII** $R = COC_6H_5$, $R^1 = CONH_2$, $R^2 = OH$; $R^3 = N(CH_3)CH_2C(CH_3)OCH_2CH_2O$, $R^4 = H$.

т. пл. 109—110° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 200° (разл., из водн. сп.). К смеси 25 *г* **IX** и 550 *мл* абс. C_2H_5OH в атмосфере N_2 при —15° прибавляют 16,9 *г* CH_3ONa, перемешивают 10 мин. при (—10)—(—12°), охлаждают до —25° и отфильтровывают **X**, выход 69%, т. пл. 155—157° (из водн. сп.); дихлоргидрат, т. пл. 270° (разл., из ацетона), оксим, т. пл. 235—236° (из $HCON(CH_3)_2$-эф.); СК, т. пл. 225° (разл., из $HCON(CH_3)_2$-эф.); N_4-ацетильное производное (**LXXXVIII**), т. пл. 169—170° (из ацетона-сп.); хлоргидрат, т. пл. 250° (разл., из водн. сп.), оксим, т. пл. 250° (разл., из $HCON(CH_3)_2$-эф.); СК, т. пл. 245—246° (разл., из водн. сп.). К 10 *г* **LXXXVIII** в смеси 150 *мл* CH_3OH и 10 *мл* воды прибавляют 1,5 *г* $NaBH_4$, выдерживают 2 час. при 20°, выделяют хлоргидрат **XI**, выход 79%, т. пл. 245—246° (разл., из водн. сп.), основание **XI**, т. пл. 182—184° (из этилацетата (ЭА), бромгидрат, т. пл. 243—244° (разл., из водн. сп.), йодметилат, т. пл. 257—258° (разл., из воды), хлорметилат, т. пл. 240—241° (разл., из CH_3OH-ЭА), уксусный эфир **XI**, т. пл. 186—187° (разл., из водн. сп.). Аналогичное восстановление $NaBH_4$ **X** приводит к N-дезацетильному аналогу **XI** (**XIa**), выход 85%, т. пл. 210—220° (разл., из сп.), дихлоргидрат, т. пл. 240—243° (разл., из водн. сп.). Р-р 3,1 *г* хлоргидрата **XI** в 75 *мл* жидкого SO_2 и 1,2 *мл* $SOCl_2$ выдерживают в автоклаве 6 час. при 25°, SO_2 испаряют, добавляют абс. эфир и отфильтровывают хлоргидрат **XII**, выход 3,5 *г*, т. пл. 130—135° (разл.). Охлажд. смесь 40 *г* NaCN, 300 *мл* жидкого HCN и 7,5 *г* хлоргидрата **XII** перемешивают 30 мин., HCN отгоняют в вакууме (10°), к остатку добавляют $CHCl_3$ и лед. воду и из органич. слоя выделяют **XIII**, выход 3,3 *г*, т. пл. 181—182° (из ЭА). 1 *г* **XIII** в 15 *мл* CH_3OH и 0,25 *мл* воды выдерживают с 2 *мл* конц. H_2SO_4 в атмосфере N_2 при 100° 23—24 час. и $CHCl_3$ выделяют **XIV**, выход 53%, т. пл. 160—161° (из ЭА), $N_{(4)}$-**ацетильное** производное, т. пл. 140—142° (из бзл.-эф.), $N_{(4)}$-*n*-толуолсульфопроизводное, т. пл. 172—173° (из сп.). Р-р 1 *г* **XIV** в 30 *мл* конц. HCl и 5 *мл* воды кипятят 3 часа, водн. р-р полученного дихлоргидрата на ионообменной колонке превращают в **XV**, т. пл. > 300° (из воды). 3,9 *г* **XIV** в 78 *мл* 1,5%-ного KOH кипятят под N_2 30 мин., добавляют 8,5 *г* Na_3AsO_4 и 16 *г* Ni (дезактивированного кипячением в ксилоле) и кипятят под N_2 20 час.; р-р обрабатывают углем и при pH 5,6 осаждают гидрат *dl*-**I**, выход 30%, т. пл. 242—243° (после растворения в водн. NH_3 и осаждения CO_2), 0,4 *г* **I**, 23 *мл* C_6H_6, 2 *мл* CH_3OH, 25 *мл* 2,5%-ного эфир. р-ра CH_2N_2 выдерживают 45 мин., полученный метиловый эфир **I** кипятят в 10 *мл* CH_3OH и 2 *мл* безводн. N_2H_4 1,5 часа под N_2 и выделяют **XVI**, выход 0,05 *г* т. пл. 224—227° (разл., из CH_3OH). 62,5 *г* метилового эфира **III** (полученного из 60 *г* **III** действием эфир. р-ра CH_2N_2), 30 *мл* абс. эфира, 36 *г* **XVIII** и 12,5 *г* CH_3ONa кипятят 22 час., добавляют лед. воду и из водн. слоя подкислением и экстракцией эфиром выделяют некристаллич. **XIX**, выход 55%. Р-р 44,2 *г* **XIX** в 265 *мл* 77%-ной H_2SO_4 нагревают при ~ 100° 20 мин., получают **XX**, выход 51%, т. пл. 160—161° (разл., из бзл.-диоксана), метиловый эфир **XX**, т. пл. 146,5—147,5° (из бзл.-эф.). **IV** (30 *г*) гидролизуется (кипячение с 300 *мл* конц. HCl и 225 *мл* лед. CH_3COOH 16 час.) до **XXI**, выход 73%, т. пл. 126—127° (из CH_3OH); хлоргидрат, т. пл. 195—200° (разл., из сп.-эф.); бромгидрат, т. пл. 212—215° (разл., из сп.-эф.); N-бутирильное производное **XXI**, т. пл. 137,5—138,5° (из сп.). **XXI** при ацетилировании дал **XXIII**, выход 73%, т. пл. 177,5—178,5° (из сп.). Смесь 2 *г* **XXI**, 3 *г* 5%-ного Pd/C и 30 *мл* *n*-цимола кипятят 1 час, отгоняют *n*-цимол и C_6H_6 экстрагируют **XXII**, выход 15%, т. пл. 159,5—160,5° (из бзл.). Аналогично из **XXIII** (2 *г*) получен выделенный смесью $CH_3OH + CHCl_3$ **XXV**, выход 0,25 *г*, т. пл.

239—247° (из $CH_3COOH + CH_3OH$), О-ацетильное производное **XXV**, т. пл. 156—161° (из ацетона). Такое же дегидрирование **IV** (вместо *n*-цимола ксилол) привело к **XXIV**, выход 42%, т. пл. 231—235° (разл., из хлф.-CH_3OH), О-ацетильное производное **XXIV**, т. пл. 168—169° (из ЭА). Р-р 19 *г* **IV** в 300 *мл* жидком CH_3NH_2 выдерживают в автоклаве 2 дня при 25°, получают **XXVI**, выход 56%, т. пл. 205—209° (разл., из $C_6H_5CH_3$). Р-р C_2H_5OK (из 0,9 *г* К и 6,5 *мл* абс. C_2H_5OH), 100 *мл* абс. толуола и суспензию 5,55 *г* **IV** в 75 *мл* абс. толуола нагревают до растворения **IV**, охлаждают, добавляют 5 *мл* C_4H_9NO, перемешивают 4 час. при ~20°, оставляют на 3 дня и отфильтровывают К-соль **XXVII**, выход 100%, т. пл. 167—169° (разл., из абс. сп.). Из **IV** получены оксим, т. пл. 210—211°, и тозилат оксима, т. пл. 152—155° (из сп.). Суспензию последнего (8,8 *г*) в 200 *мл* абс. C_2H_5OH прибавляют к р-ру C_2H_5OK (из 0,86 *г* К и 50 *мл* абс. C_2H_5OH), перемешивают 8 час. при 10°, выдерживают 3 дня в холодильнике и выделяют хлоргидрат **XXVIII**, выход 60%, т. пл. 248—250° (разл., из абс. сп.). К охлажд. смеси 6,0 *г* CH_3ONa, 15 *мл* $HCOOC_2H_5$ и 150 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют 27,7 *г* **IV**, перемешивают 15 мин. на холоду и 2 час. при 25° и отфильтровывают Na-соль **XXIX**, выход 85%, **XXIX**, т. пл. 142—145° (разл., из $HCON(CH_3)_2 + CH_3OH$). К смеси 20 *г* Na-соли **XXIX** в 270 *мл* CF_3COOH и 4,6 *г* NaN_3 прибавляют по каплям 18 *мл* конц. H_2SO_4 (т-ра 45°), концентрируют в вакууме (< 30°) и приливают 200 *мл* $CHCl_3$ и 250 *мл* лед. воды, кислый органич. слой экстрагируют р-ром NaOH, из нейтр. $CHCl_3$ выделяют **XXXII**, выход 11,4%, т. пл. 178—180° (из CH_3OH), а из щел. экстракта после подкисления извлекают $CHCl_3$ **XXXI**, выход 32%, т. пл. 190—191° (из CH_3OH). К р-ру 30 *г* **XVIII** в 800 *мл* C_6H_6 и 15 *гл* CH_3ONa прибавляют по каплям теплый р-р 55,5 *г* **IV** в 350 *мл* $C_6H_5CH_3$, перемешивают на холоду 2 час. и приливают 400 *мл* лед. воды, из водн. слоя подкислением и экстракцией $CHCl_3$ выделяют **XXX**, выход 72%, т. пл. 202—204° (разл., из $CH_3COOH + CH_3OH$). Смесь 3,63 *г* **XXX** в 15 *мл* конц. H_2SO_4 и 1 *г* NaN_3 нагревают до 40°, т-ра растет до 50°, охлаждают и выдерживают при 40° 15 мин., выливают на лед и отфильтровывают **XXXIII**, выход 19%, т. пл. 237—238° (разл., из $HCON(CH_3)_2 +$ $+ CH_3OH$). Действием на **XXX** метанольного HCl получено N(4)-дебензоильное производное в виде хлоргидрата, т. пл. 226—267° (разл., из CH_3OH), а действием NH_2NH_2 в $HCON(CH_3)_2$ — соответствующий **XXXIII** гидразид, т. пл. 270° (разл.). Р-р 7,6 *г* **XXXIII** в 400 *мл* CH_3OH, насыщ. HCl, кипятят (с одновременным пропусканием HCl) 4,5 час., получают дихлоргидрат **XXXIV**, выход 62%, т. пл. выше 300°. **XXXIV** получен также гидролизом хлоргидрата **XXVIII** в конц. HCl, выход 68%, и из **XXXII**. 100 *г* **IV** смешивают с 500 *мл* изопропенилацетата и 2 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ и 26 час. отгоняют 250 *мл* изопропенилацетата, периодически добавляя свежий, выделяют **XXXV**, выход 65%, т. пл. 145—146° (из ЭА). Кипячением 5 *г* **IV**, 50 *мл* $HC(OC_2H_5)_3$, 45 *мл* абс. C_2H_5OH и 2 капель H_2SO_4 получен **XXXVI**, выход 55%, т. пл. 97,5—102 (из ЭА-петр. эф.). Смесь р-ра 10 *г* **XXXV** в 250 *мл* абс. C_6H_6 и р-ра 7,3 *г* **LXI** в 135 *мл* абс. эфира выдерживают при ~ 20° 3 дня, из р-ра выделяют **XXXVII**, выход 85%, т. пл. 205—206° (из ЭА). **XXXVII** получен также р-цией **XXXVI** с $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$. К кипящему р-ру 25 *г* **IV** в 200 *мл* абс. C_2H_5OH прибавляют по каплям р-р 2,5 *г* $NaBH_4$ в 120 *мл* абс. C_2H_5OH, кипятят еще 1 час, приливают 50 *мл* 10%-ного водн. NaOH, нагревают еще 30 мин. и выделяют **XXXVIII**, выход 80%, т. пл. 182—183° (из ЭА-петр. эф.). К р-ру 39,5 *г* **XXXVIII** в 400 *мл* C_6H_6 при охлаждении прибавляют 25 *мл* PBr_3, оставляют на ночь при ~ 20°, кипятят 4 час., выливают на лед и из органич. слоя выделяют **XXXIX**, выход 74%. Р-р 36 *г* **XXXIX** в 150 *мл* 2,6-лутидина кипятят 4 часа, выливают при охлаждении в 400 *мл* 6 н. HCl и эфиром-C_6H_6 (1 : 1) экстрагируют **XL**, выход 32% на **IV**, т. пл. 95,5—96,5° (из бзл.-петр. эф.). **XXIII** восстановлен аналогично **IV** в соответствующий спирт, выход 89%, т. пл. 150—151° (из бзл.). Гидролиз **XL** (2 часа кипячения с 50%-ным NaOH в C_2H_5OH) и ацетилирование $(CH_3CO)_2O$ в CH_3OH приводит к **XLIII**, выход 78%, т. пл. 120,5—121,5° (из бзл.-петр. эф.). 24 *г* **XL** прибавляют порциями к охлажд. р-ру $C_6H_5CO_3H$ в $CHCl_3$ (20%-ный избыток $C_6H_5CO_3H$), выдерживают 44 часа при 0° и выделяют **XLI**, выход 81%, т. пл. 104—105° (из бзл.-петр. эф.). 8,2 *г* **XL** в 150 *мл* C_2H_5OH гидрируют с 4,1 *г* 5%-ного Pd/C (при 3 *ат*), получают **XLII**, выход 74%, т. пл. 107—108° (из CH_3OH). Гидролизом и ацетилированием (аналогично **XL**) **XLII** переведен в **XLIV**, выход 77%, т. пл. 104—105° (из эф.-петр. эф.). Р-р 5,0 *г* **XLI** в 200 *мл* C_6H_6-эфира (1 : 1) при охлаждении насыщают HBr (23 *г*), выдерживают 5,5 час. при 25° и выделяют **XLV** · CH_3OH, выход 57%, т. пл. 80° (разл., из CH_3OH). **XLV** получен также восстановлением **V** $NaBH_4$, выход 54%. К эфир. р-ру $MgBr_2$ (полученного действием на 40 *г* Mg, 40 *мл* Br_2) приливают р-р 20 *г* **XLI** в 1 *л* абс. C_6H_6, перемешивают 1,5 часа, выдерживают 18 час. при 25° и выделяют **XLVI**, выход 75%, т. пл. 149,5—151,5° (из бзл.-эф.); СК, т. пл. 225—226° (из водн. CH_3COOH). 20 *г* **XLI** и 200 *мл* жидкого CH_3NH_2 нагревают в автоклаве при 100° 16 час. и выделяют **XLVII** · C_6H_6, выход 90%, т. пл. 93—95° (из бзл.), 4-ацетилметиламинопроизводное, т. пл. 158—160°, N(1)-дебензоильное производное, т. пл. 185,5—186,5° (из бзл.). Смесь 155,5 *г* **XLI** и 310 *мл* **VI** нагревают при ~100° 17 час., избыток **VI** отгоняют и C_6H_6 извлекают **XLVIII**, выход 74%, т. пл. 126—129° (из ацетона); хлоргидрат · $(CH_3)_2CO$, т. пл. 159—160° (разл., из сп.-ацетона), сульфат · C_2H_5OH, т. пл. 184—185° (разл., из водн. сп.), N(1)-дебензоильное производное дихлоргидрат · $(CH_3)_2CO$, т. пл. 166—167° (из сп.-ацетона), N(1)-ацетильное производное, т. пл. 152—153° (из ацетона). 14,8 *г* **XLVIII**, 2,64 *г* бромацетона и 125 *мл* C_6H_6 кипятят 1 час, выделяют **XLIX**, выход 2,8 *г*, т. пл. 158—160° (из водн. ацетона) N(1)-дебензоильное производное, т. пл. 120—122° (из сп.). Р-р 1 *г* **XLIX** в 40 *мл* CH_3OH насыщают сухим HCl, выдерживают 16 час. при 25°, выделяют **L** в виде дихлоргидрата, выход 31%, т. пл. 199—201° (из абс. сп.-эф.). Аналогично **L** получен и из **XLVIII**. 16,6 *г* **IV**, 30 *г* активированного Zn, 300 *мл* абс. C_6H_6 и 15 *мл* $CH_2BrCOOC_2H_5$ нагревают до кипения, прибавляют немного C_2H_5MgJ и кристалл J_2. После начала р-ции через каждые 30 мин. (3 раза), а затем через каждый час (2 раза) прибавляют по 15 *г* Zn к кристаллу J_2 (после первого часа вносят также 7,5 *мл* CH_2Br-$COOC_2H_5$), кипятят еще 1 час и выделяют **LI**, выход 35%, т. пл. 142—143° (из ЭА). Полученный сходным образом (вместо J_2 — $HgCl_2$) **LII** (из 300 *г* **IV**) нагревают 1 час при 100° с 2,25 *л* 98%-ной HCOOH и 0,5 *л* $(CH_3CO)_2O$, выливают в лед. воду и C_6H_6 экстрагируют **LIV**, выход 83%, т. пл. 114—126° (из CH_3OH). **LIV** гидролизом (4,5 часа кипячения с 3 н. NaOH в C_2H_5OH)

XXXV R=COC_6H_5, R¹=$OCOCH_3$; **XXXVI** R=COC_6H_5, R¹=OC_2H_5; **XL** R=COC_6H_5, R¹=H, **XLIII** R=$COCH_3$, R¹=H; **LIII** R=COC_6H_5; R¹=$CH_2COOC_2H_5$, **LIV** R=COC_6H_5, R¹=CH_2COOCH_3; **LV** R=COC_6H_5, R¹=CH_2-COOH; **LVI** R=COC_6H_5, R¹=CH_2COCH_2Br; **LVII** R=COC_6H_5 R¹=$CH_2\overline{CHOCH_2}$, **LXVIII** R=COC_6H_5, R¹=CHO; **LXXI** R=COC_6H_5, R¹=CH_2OH; **LXXIV** R=COC_6H_5, R¹=$\overline{CHOCH_2CH_2O}$; **LXXX** R=COC_6H_5; R¹=CN

превращен в **LV**, выход 96%, т. пл. 168,5—170° (разл., из ЭА). Суспензию 50 *г* **LV** в 750 *мл* абс. $C_6H_5CH_3$, 40 *мл* $(COCl)_2$ и 1 *мл* C_5H_5N перемешивают 2 часа при ~ 20°, фильтруют, из фильтрата выделяют масло, р-р которого в 1 *л* абс. C_6H_6 при охлаждении прибавляют по каплям к р-ру CH_2N_2 (из 75 *г* $NH_2CON(CH_3)NO$) в CH_2Cl_2, оставляют на ночь при ~25°, прибавляют 500 *мл* $CHCl_3$ и (в течение 1 час.) 300 *мл* 48%-ной HBr, перемешивают 3 часа при ~ 20° и из органич. слоя выделяют **LVI**, выход 77%, т. пл. 128—132° (из бзл.-петр. эф.). К р-ру 20 *г* $NaBH_4$ в 960 *мл* CH_3OH и 40 *мл* воды прибавляют порциями 20 *г* **LVI**, кипятят 1 час, выливают в воду и $CHCl_3$ экстрагируют **LVII**, выход 59%, т. пл. 115—117° (из водн. сп.). Смесь 9,5 *г* **LVII** и 6,1 *г* $C_6H_5CO_3H$ в 90 *мл* $CHCl_3$ оставляют на ночь при 0° и выделяют **LVIII** · C_2H_5OH, выход 42%, т. пл. 186—187° (из сп.). Р-цией **LVIII** с CH_3NH_2 (аналогично **XLI**) получен **LIX** (очищаемый 20%-ным р-ром $NaNO_2$), т. пл. 102—110°; йодметилат, т. пл. 200—202° (разл., из сп.-этилацетата). Смесь 3,5 *г* **LIV**, 30 *мл* $CHCl_3$ и р-ра 2,2 *г* **LXI** в 37 *мл* эфира оставляют на неделю при ~ 20° и из р-ра выделяют **LX**, выход 55%, т. пл. 181—182° (из бзл.). Р-цией с CH_3NH_2 (аналогично **XLI**, нагревание 6 час. **LX** превращен в **LXII**, т. пл. 201—202° (из сп.). Смесь 1 *г* **LX** и 4 *мл* **LXIII** нагревают при 100° 2,5 часа, **LXIII** отгоняют и получают **LXIV** · H_2O, т. пл. 160—161° (из водн. сп.). Смесь *трет*-C_4H_9OK (из 179 *г* K), 3,7 *л* C_6H_6, 4,9 *л* $C_6H_5CH_3$, 750 *г* **IV** и 593 *г* $CH_2ClCOOC_2H_5$ перемешивают под N_2 при —5°, 15 мин., нагревают до 75°, охлаждают до ~ 20° и выделяют **LXV**, р-р его в 5,9 *л* абс. C_2H_5OH нагревают с 350 *мл* 50%-ного NaOH (до 70—75°) и выделяют **LXVI**, выход 91%, т. пл. 230—232° (разл., из CH_3OH-сп.-эф.). Подкислением водн. р-ра **LXVI** получен аморфный **LXVII**, т. пл. 90—100° (разл.), бисульфитное соединение, т. пл. 128—130°, оксим, т. пл. 168—170° (из CH_3OH); СК, т. пл. 200—202° (разл., из CH_3OH). Кипячением 71,5 *г* **LXVI**, 800 *мл* $(CH_3CO)_2O$, 25 *г* безводн. CH_3COONa и 100 *мл* CH_3COOH (1 час) получен 1-бензоил-5-ацетоксиметилен- 1,2,2а,3,4,5-гексагидробензиндол, выход 74,5%, т. пл. 166—168° (из сп.). 500 *г* **LXVI**, 10 *л* CH_3Cl и 448 *г* пербромида пиридина перемешивают при освещении (2 × 250 *вт*) 12—15 мин., прибавляют 468 *г* хлоргидрата семикарбазида и 460 *г* безводн. CH_3COONa, нагревают 3 час. при ~ 100° и выделяют СК **LXVIII**, выход 87%, т. пл. 231—232° (разл., из $CH_3COOH + CH_3OH$). Действием пировиноградной к-ты из СК получен **LXVIII**, выход 83,5%, т. пл. 179,5—180,5° (из сп.); фенилгидразон, т. пл. 210—212° (из бзл.-сп.); оксим, т. пл. 195—197° (разл., из бзл.-CH_3OH). Смесь 100 *г* **LXVIII** в 5 *л* ацетона, 400 *мл* 30%-ной водн. H_2O_2 и 175 *мл* 5%-ного Na_2CO_3 перемешивают 5 час. при 5°, добавляют 2 *л* лед. воды и 10 *мл* CH_3COOH и выделяют **LXIX** в виде гидрата, выход 92%, т. пл. 150—153° (разл., из CH_3OH), безводн. **LXIX**, т. пл. 173—174° (из ЭА). Горячий р-р 76,5 *г* **LXVIII** в 350 *мл* диоксана добавляют (20 мин.) к р-ру 7,32 *г* $NaBH_4$ в 330 *мл* абс. C_2H_5OH, перемешивают 2 час. при ~20°, приливают 800 *мл* воды и отфильтровывают **LXXI** · H_2O, выход 74%, т. пл. 108—110° (разл.), О-ацетильное производное, т. пл. 95—98° (из ЭА-петр. эф.), ИК-спектр: 5,74 и 6,09 μ; О-трифторацетильное производное, т. пл. 161—163° (разл., из хлф.-эф.), ИК-спектр: 5,62 μ; О-бензоильное производное, т. пл. 133—135° (из ЭА-петр. эф.). Из фильтрата от **LXXI** выделяют **LXXII**, выход 10%, т. пл. 136—138° (из ацетона). Гидрат **LXIX** восстановлен (аналогично **LXVIII**) в **LXX**, выход 75%, т. пл. 174—177° (из CH_3OH); О-ацетильное производное, т. пл. 177—179° (из ЭА-CH_3OH). 12 *г* **LXX** и 50 *мл* **VI** нагревают в N_2 при 125° 16 час., выделяют **LXXIII**, выход 7%, т. пл. 148—150° (из ЭА); пикрат, т. пл. 185—186° (разл., из CH_3OH). Смесь 140 *г* **LXVIII**, 250 *мл* этиленгликоля, 480 *мл* $C_6H_5CH_3$ и 0,4 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$ кипятят 7,5 час. с водоотделителем, выделяют **LXXIV**, выход 80%, т. пл. 153—155° (из ЭА петр. эф.). 83,5 *г* **LXXIV**, 41,5 *г* $C_6H_5CO_3H$ и 600 *мл* $CHCl_3$ выдерживают 23 час. при 0—5°, получают **LXXV**, выход 87%, т. пл. 178—180° (из CH_3OH). Смесь 15 *г* **LXXV** и 0,5 *л* жидкого CH_3NH_2 нагревают в автоклаве при 120° 14 час., CH_3NH_2 испаряют и выделяют **LXXVI** в виде пикрата, выход 51%, т. пл. 240° (разл., из $HCON(CH_3)_2 + CH_3OH$); встряхиванием пикрата с 40%-ным водн. этаноламином и $CHCl_3$ получен **LXXVI**, выход 71%, т. пл. 151—153°; хлоргидрат · H_2O, т. пл. 221° (разл., из сп.-ЭА), N-дебензоильное производное, т. пл. 207—210° (из $HCON(CH_3)_2 + CH_3OH$), дихлоргидрат, т. пл. 250° (разл., из CH_3OH-ацетона), *n*-толуолсульфамидное производное, т. пл. 204—206° (из $HCON(CH_3)_2 + CH_3OH$). Гомог. смесь 6,5 *г* **LXXVI** и 50 *мл* CH_2CHCN выдерживают при 25° 16 час., выделяют **LXXVII**, выход 88%, т. пл. 135—138° (из ЭА-петр. эф.); хлоргидрат, т. пл. 184—186° (разл., из сп.-эф.). Метанолизом **LXXVII** (выдержка с CH_3OH, насыщ. HCl при 25° 4 дня) получен **LXXVIII**, выход 24%, т. пл. 138—140° (из ЭА). Выдержка **LXXVII** с 6 н. HCl (при 25° 4 дня) приводит к дихлоргидрату **LXXIX**, выход 63%, т. пл. 173—175° (из разб. сп.), основание **LXXIX**, т. пл. 130—132° (из бзл.). К суспензии 12,5 *г* оксима **LXVIII** в 200 *мл* абс. C_6H_6 прибавляют по каплям 20 *мл* $SOCl_2$ (т-ра 0°—5°), перемешивают 30 мин. и выделяют **LXXX**, выход 91%, т. пл. 142—144° (из бзл.-петр. эф.). Смесь 2,86 *г* **LXXX**, 11,3 *г* 30%-ной H_2O_2, 22,6 *г* воды, 150 *мл* ацетона и 2,7 *мл* 10%-ного Na_2CO_3 перемешивают 10 час. при ~20°, кипятят 2,5 часа и выделяют **LXXXI** · 1/2 H_2O, выход 94,8%, т. пл. 229,5—230° (разл., из CH_3OH). Нагреванием **LXXXI** с CH_3NH_2, $(CH_3)_2NH$ и **VI** получены соответственно: 4-метиламино-

XIX XXXIII LXXXIII

LXXXVII

носоединение, выход 89%, т. пл. 191—193° (из бзл.), дихлоргидрат, т. пл. 223—226° (разл., из CH_3OH-эф.); 4-диметиламиносоединение, выход 61%, т. пл. 204—205,5° (из бзл.) и **LXXXII**, выход 71%, т. пл. 200,5—203° (разл., из бзл.), $N_{(1)}$ -дебензоильное производное, т. пл. 255° (разл., из $HCON(CH_3)_2$-сп.). Р-р 1,8 *г* **LXXXII** в 55 *мл* CH_3COOH и 2,74 *г* Pb_3O_4 выдерживают 18 час. при ~ 20°, добавляют 1 *мл* глицерина и 3,5 *г* конц. H_2SO_4 и из фильтрата выделяют **LXXXIII**, выход 58%, т. пл. 249—250° (разл., из CH_3OH). Р-р хлоргидрата **XI** в конц. HCl оставляют на 2 час. при 25°, получают **LXXXIV**, выход 75%, т. пл. 194—196° (разл., из ЭА), О-ацетильное производное, т. пл. 176—177° (разл., из CH_3OH — ЭА). Суспензию 5 *г* **XI** (или **LXXXIV**) в 500 *мл* жидкой HCN и 200 *мл* эфирата BF_3 выдерживают 20 час. при 25°, выделяют **LXXXV**, выход 85%, т. пл. 225—226° (разл., из $HCON(CH_3)_2 + CH_3OH$), $N_{(4)}$-дезацетил **LXXXV** (**LXXXVa**), т. пл. 242—244° (разл., из $HCON(CH_3)_2 + CH_3OH$). Исходя из **LXXXV** получены следующие соединения: 4-ацетил-9-амино-, т. пл. 178—179° (разл., из воды); 9-амино-, т. пл. 165—166° (из ЭА), трихлоргидрат, т. пл. 303—305°

(разл., из водн. сп.); 4 ацетил-9-ацетамидо-, т. пл. 215—217° (разл., из водн. CH_3OH); 4-триметоксибензоил-9-триметоксибензамидо-, т. пл. 275—280° (разл., из $HCON(CH_3)_2 + CH_3OH$). 1,0 *г* **XIV** и 40 *мл* 1 н. NaOH кипятят 19 час., обрабатывают углем, к фильтрату добавляют 10 *г* влажного Ni, кипятят еще 3 часа под N_2, при pH 5,8 выделяют **LXXXVI**·H_2O, выход 0,5 *г*, т. пл. 315—316° (разл.). 0,575 *г* **XIV**, 15 *мл* ксилола и 0,5 *г* 5%-ного Pd/C кипятят 16 час. в N_2, получают **LXXXVII**, выход 35%, т. пл. 177—178° (из бзл.). Приведены УФ-спектры **I, XI, XIa, XIII, XIV, XXIV, XXXV, XLI, L, LXVII, LXXXVa** и ряда производных **LXXXV**, а также ИК-спектры **XIa, LX, LXIV, LXXX, LXXXV** и **LXXXVa.** Даны кривые УФ-спектров: **IV, XL, XLII, XLIII, XLIV** и ИК-спектров: **I, IV, VII, IX, X, XI, XIII, XIV, XVI, XXII, XL, XLI, XLVI, XLVIII, XLIX, LXVIII, LXIX, LXX, LXXI, LXXIII, LXXIV, LXXV, LXXVII, LXXXIII, LXXXIV** и **LXXXVII.** УФ-спектры измерены в CH_3OH, ИК-спектры в $CHCl_3$ (*с* 0,15).

Л. Нейман

51400. **Алкалоиды Voacanga и структура воакамина. Гутарель, Першерон, Жано** (Alcaloïdes des *Voacanga:* structure de la voacamine. Goutarel Robert, Percheron François, Janot Maurice-Marie), C. r. Acad. sci., 1956, **243**, № 21, 1670—1673 (франц.)

Из растений рода *Voacanga*, в частности *V. africana* Stapf., выделено 5 кристаллич. алкалоидов: воакамин (**I**), воакангин (**II**) или карбометоксиибогаин, воакаминин, воакорин и вобтузин. Кроме **II**, все алкалоиды имеют сдвоенную молекулу типа гейсоспермина или некоторых алкалоидов кураре. **I**, $C_{45}H_{56}O_6N_4$, содержит 3 OCH_3 и 1 CH_3-группу, два основных N, pK 5,45 и 7,14; УФ-спектр λ 225 ($\lg\varepsilon$ 4,59); λ 295 ($\lg\varepsilon$ 4,16) 2 индольных хромофора соответствуют ибогаину (**III**) (5-метоксииндольная группировка). В ИК-спектре 2 полосы соответствуют C=O 5,8 и 5,9 μ, отвечают 2 группам метилового эфира; часть молекулы **I** соответствует **II**, так как при сплавлении **I** с KOH образуется 3-метил-5-этилпиридин (**IV**). При омылении **I** отщепляется $COOCH_3$ и получается промежуточная к-та (**V**) в виде K-соли; ИК-спектр дает для COO — 6,3 μ; при действии на соль 2 н. HCl **V** декарбоксилируется и получается новое основание (**VI**) в виде дихлоргидрата $C_{42}H_{50}O_3N_4 \cdot 2HCl$, содержит 1 OCH_3 и 1NCH_3. Омыление **VI** приводит к дикарбоновой к-те (**VII**) с отщеплением 2OCH_3; одна из двух COOH-групп **VII** легко удаляется в кислой среде, как и у **II**, вторая дает лактон; УФ-спектр не изменяется, что указывает на постоянство OCH_3 в положении 5 индола; pK основного третичного атома N 5,45, этот атом входит в состав **IV**. Природа второго основного N выяснена пиролизом **II** при 220—240°/0,001 *мм*, при этом выделяется 1CO_2 и 1$N(CH_3)_3$ (**VIII**). В составе **VIII** отщепляется основной третичный N с pK 7,14; при сплавлении остатка после пиролиза с KOH получают **IV**. Образование CO_2 и **VIII** может быть объяснено наличием в **I** группировки эфир-N-диалкиламино кислоты (Wilstätter R., Ber., 1902, **35**, 597; 1904, **37**, 401). В условиях пиролиза **I** происходит двукратная необратимая бетаинизация с удалением N и образованием δ-лактона, на присутствие которого в некристаллич. остатке после пиролиза указывает полоса 5,9 μ в ИК-спектре. Та же полоса имеется в ИК-спектре продукта омыления и кислотного гидролиза **I**, однако в последнем случае группа NCH_3 не отщепляется при образовании δ-лактона. Полагая, что в обоих случаях лактон образуется за счет одной и той же COOH, может принять, что **I** содержит цепь $CH_3OOC—C—C—N(CH_3)—C—C—C—C—(COOCH_3)—C—C—C—OH$. Таким образом, 2 не основных атома N принадлежат 2 индольным группировкам; из двух основных атомов третичного N один в цикле пиперидина, как у **II** и **III**, другой связан с группой CH_3. Одна половина молекулы **I** типа **II** ($COOCH_3$-группа в α-положении индольного цикла), другая содержит группу NCH_3, которая находится в положении триптаминного атома N второй индольной группировки.

К. Уткина

51401. **Новые синтезы миозмина. Стейн, Бургер** (New syntheses of myosmine. Stein Maria Luisa, Burger Alfred), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 1, 154—156 (англ.)

В связи с изучением превращений алкалоидов табака в организме человека разработаны синтезы миозмина (2-(пиридил-3)-пирролина) (**I**), позволяющие получать **I**, меченный по $C_{(4)}$ и $C_{(5)}$ пирролинового ядра. Конденсацией 1-(пиридил-3)-3-диметиламинопропанона-1 (**II**) с CH_3NO_2, взятым в большом избытке, получают 1-(пиридил-3)-4-нитробутанон-1 (**III**) наряду с небольшим кол-вом 1,7-ди-(пиридил-3)-4-нитрогептандиона-1,7 (**IV**). Каталитич. восстановление **III** приводит к **I**, получаемому с высоким выходом. При конденсации метилового эфира никотиноилуксусной к-ты (**V**) в виде K-производного с N-β-бромэтилфтальимидом (**VI**) образуется с небольшим выходом метиловый эфир α-(β-фталимидоэтил)-никотиноилуксусной к-ты (**VII**) наряду с $RC(=CHCOOCH_3)OCH_2CH_2N < (CO)_2 > C_6H_4$ (**VIII**), где R = пиридил-3, геометрич. изомером **VIII** (**IX**) и гидроокисью 1-(β-фталимидоэтил)-3-(карбометоксиацетил)-пиридиния (**X**). После гидролиза и декарбоксилирования **VII** превращается в **I**. Постепенно прибавляют 0,055 моля CH_3ONa в 100 *мл* CH_3OH к р-ру 0,05 моля хлоргидрата **II** и 0,35 моля CH_3NO_2 в 60 *мл* CH_3OH, для удаления $(CH_3)_2NH$ отгоняют за 15 мин. ~10 *мл* CH_3OH, удаляют в вакууме р-ритель и CH_3NO_2; остаток растворяют в 100 *мл* воды, к которой прибавлено несколько капель 10%-ного р-ра NaOH, выдерживают 10 мин. при 4°, отфильтровывают небольшое кол-во три-(γ-никотиноилпропил)-нитрометана (**XI**), фильтрат подкисляют CH_3COOH, выделившееся масло растворяют в этилацетате, хроматографируют на Al_2O_3 и вымывают этилацетатом. Из первых 180 *мл* фильтрата выделяют 5,4 *г* **III**, т. пл. 32—32,5° (из эф.); хлоргидрат т. пл. 143—143,5° (из сп.-эф.); пикрат, т. пл. 112° (из сп.). При дальнейшем вымывании получают 0,3 *г* ди-(γ-никотиноилпропил)-нитрометана (**XII**) и **IV**, выход ~10%, т. пл. 154—155° (из этилацетата). Если при конденсации хлоргидрата **II** с CH_3NO_2 (см. выше) кол-во последнего уменьшить до 0,05 моля, нагревать 30 мин. и остаток после отгонки обработать разб. р-ром NaOH, получают **XI**, затвердевающий при стоянии, выход 70%, т. пл. 180° (из сп.). Из щел. фильтрата от **XI** после нейтр-ции, извлечения и хроматографирования на Al_2O_3 выделяют **XII**, выход 25%. 0,6 *г* **III** в 30 *мл* безводн. спирта восстанавливают над скелетным Ni (давление H_2 2 *ат*, 30°, 7 час.). Фильтрат упаривают и остающийся **I** превращают в дипикрат, выход 80%, т. пл. 182—183° (из сп.); монопикрат **I**, т. пл. 175,5—176° (из сп.); хлоргидрат, т. пл. 173—177°, через несколько дней хранения в закрытом сосуде плавится при 168—170°. Р-р 2 *г* **III** в 50 *мл* воды, подкисленной H_2SO_4 до pH 4, прибавляют за 45 мин. к кипящей суспензии 3 *г* Fe-порошка в 5 *мл* воды, кипятят еще 1 час и извлекают из фильтрата $CHCl_3$ 1,2 *г* гигроскопичного в-ва с т. пл. 91—92°; пикрат, т. пл. 164—166°. Это в-во, не содержащее CO-группы, превратить в **I** не удалось. **V** получен из метилового эфира никотиновой к-ты по общему методу (см. Strong F. M., McElvain S. M., J. Amer. Chem. Soc., 1933, **55**, 816), т. кип. 128—129°/1 *мм*, т. пл. 42° (из лигр.); хлоргидрат, т. пл. 154—155° (из абс. сп.); пикрат, т. пл. 146,5—147° (из сп.). Р-р 23,5 *г* **VI** в 15 *мл* свежеперегнанного $HCON(CH_3)_2$ прибавляют к нагретой почти до кипения смеси 20 *г* безводн. K-производного **V** и

40 *мл* $HCON(CH_3)_2$, поддерживают кипение в течение 8 мин. и охлажд. смесь фильтруют; фильтрат приливают к смеси 300 *мл* воды и 50 *мл* 6 н. HCl, сливают с нерастворимого осадка, р-р извлекают эфиром, подщелачивают, оставляют на ~ 12 час. при 4° и отделяют 7 *г* полутвердого **VIII**, т. пл. 144° (из сп.). Из спирт. маточного р-ра после кристаллизации **VIII** удается выделить небольшое кол-во **IX**. Хлоргидрат **VIII**, т. пл. 145—146°, при перекристаллизации из спирта теряет HCl и превращается в **VIII**. При нагревании до 150—160° (2—3 мин.) хлоргидрат **VIII** количественно переходит в хлоргидрат **IX**, т. пл. 190—195°; из хлоргидрата **IX** при перекристаллизации из спирта или при осаждении р-ра хлоргидрата в разб. HCl содой получают **IX**, т. пл. 181° (из сп.). Щел. фильтрат после отделения **VIII** (см. выше) нейтрализуют CH_3COOH, выделившееся масло извлекают $CHCl_3$, вытяжку упаривают, прибавляют эфир и оставляют при 4°, получают **X**, т. пл. 137—138° (из сп.-эф.). Эфирнохлороформный маточный р-р после отделения **X** упаривают досуха, остаток растворяют в этилацетате, хроматографируют на Al_2O_3 и получают **VII**, т. пл. 159—160,5° (из сп.). Неочищ. **VII** с т. пл. 125—140° кипятят 6 час. с 6 н. HCl и упаривают досуха; полученный **I** выделяют в виде пикрата. Г. Браз

51402. О строении оксиафиллина. Садыков А. С., Нуриддинов Р. Н., Докл. АН УзССР, 1956, № 12, 25—28 (рез. узб.).

Из суммы сульфатов алкалоидов *Anabasis aphylla* выделены афиллин, афиллидин и два новых в-ва: оксоафиллидин (I) и оксиафиллин (II). **I**, нейтр. в-во, $C_{15}H_{20}O_2N_2$, т. пл. 182—184°, $[\alpha]D$ —21,5° (CH_3OH). **II** $C_{15}H_{24}O_2N_2$, т. пл. 165—167°, $[\alpha]D$ +39,2° (CH_3OH); йодметилат. т. пл. 223—224°; перхлорат, т. пл. 210—212°; хлоргидрат, т. пл. 254—255°. **II** содержит лактамную и OH-группы; при нагревании до 170° в течение 3 час. или при действии 40%-ного р-ра H_2SO_4 теряет 1 молекулу воды и превращается в афиллидин. Предложена ф-ла **II**. Т. Платонова

51403. Синтез γ-фагарина. Туппи, Бём (Synthese des γ-Fagarins. Tuppy H., Böhm F.), Monatsh. Chem., 1956, **87**, № 6, 774—777 (нем.)

Синтез γ-фагарина (I) осуществлен в 5 стадий. К 7 *г* порошка Na в 400 *мл* абс. эфира и 48 *г* малонового эфира через 12 час. при 20° добавляют 13 *мл* хлорацетилхлорида, смесь оставляют на 30 мин. (~20°), нагревают 20 мин. (100°), добавляют 21 *мл* *o*-анизидина и кипятят 2 часа, выделяют этиловый эфир *o*-метоксифенилимидотетрон-α-карбоновой к-ты $C_{14}H_{15}O_5N$ (II), выход 28%, т. пл. 178° (из сп. и водн. сп.). **II** превращают в 8-метокси-4-окси-3-кето-2,3-дигидрофуро-(2,3-b)-хинолин $C_{12}H_9O_4N$ (III). В 25 *мл* парафинового масла при 270° вносят 1 *г* **II** и быстро нагревают до 305°, эту т-ру поддерживают в течение 60—75 сек., охлаждают, разбавляют 25 *мл* эфира и выделяют **III**, выход 57%, т. разл. 312—318° (из воды). Р-р **III** в 800 *мл* CH_3OH при 0° метилируют CH_2N_2, получают 4,8-диметокси-3-кето-2,3-дигидрофуро-(2,3-b)-хинолин (IV), выход 16%, т. пл. 224—226° (из сп., бзл., этилацетата). Из не растворимого в C_6H_6 продукта метилирования выделяют 8-метокси-9-метил-3,4-диоксо-2,3,4,9-тетрагидрофуро-(2,3-b)-хинолин (V), выход 28%, разл. ~ 270° (из воды, затем из этилацетата). **IV** кипятят 4 часа с 100—120-кратным кол-вом смеси $POCl_3$ и воды (30 : 1), получают 3-хлор-γ-фагарин (VI), возгоняют при 140—145° (т-ра бани) / 0,001 *мм*, выход 41%, т. пл. 120—121° и 137—138°. Аналогично из **V** (после возгонки при 160—170°/0,001 *мм*) получают 3-хлор-*изо*-γ-фагарин (VII), выход 61%, т. пл. 223—224° (из сп.). 61 *мг* **VI** в 70 *мл* спирта гидрируют с 70 *мг* 10%-ного $Pd/CaCO_3$, **I** перегоняют при 140—170°/0,001 *мм*, выход 45 *мг*, т. пл. 138—140° (из сп., бзл.-петр. эф., разб. сп.). Аналогично получают *изо*-γ-фагарин (VIII) при гидрировании 78 *мг* **VII** с 90 *мг* $Pd/CaCO_3$, т. пл. 177—179° (из бзл.-петр. эф., CH_3OH, CH_3OH, разб. CH_3OH и возгонки при 170—180°/0,005 *мм*). А. Лютенберг

51404. Синтез производных хинина — основания. XXV. Синтез 2′-замещенных хинных алкалоидов. Химана, Удзу (規那鹽基誘 體の合成. 第25報. 規那鹽基の2′-置換體の合成. 濱名政和，宇津慶三), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 12, 1315—1318 (японск.; рез. англ.)

Нагреванием моно- и дисолей арил-N-оксихинина и гидрохинина с $POCl_3$ в $CHCl_3$ получены 2′-хлорзамещ. хинины, из которых с CH_3ONa, фенолятом, CH_3SH и пиперидином синтезированы соответствующие 2′-метокси, -фенокси-, тиометил- и N′-пиперидил производные. Арил-N-оксид дигидрохинина (I) в CH_3OH нагревают с водн. р-ром NH_4Cl и выпаривают досуха, получают монохлоргидрат **I** (II), т. пл. 200—205° (разл.; из сп.). К 0,5 *г* **II** в 10 *мл* $CHCl_3$ добавляют по каплям 0,8 *г* $POCl_3$ в 5 *мл* $CHCl_3$, кипятят 2 часа, подщелачивают NaOH и экстрагируют $CHCl_3$, выход 2′-хлордигидрохинина (III) 0,42 *г*, т. пл. 194—195° (из C_6H_6). С NH_4SCN готовят **III** · $HSCN \cdot H_2O$, т. пл. 151—152°, с NH_4Cl — **III** · $HCl \cdot H_2O$, т. пл. 267—268° (разл.). 2 *г* монотиоцианата **I** в 20 *мл* $CHCl_3$ нагревают 2 часа с 1,27 *г* $POCl_3$ в 5 *мл* $CHCl_3$, далее поступают как описано выше. Получают 1,5 *г* **III**, т. пл. 194—195°. Дихлоргидрат **I** (из 0,5 *г* **I**) в 5 *мл* $CHCl_3$ с 0,6 *г* $POCl_3$ в 5 *мл* $CHCl_3$ (кипятят 2 часа) дает 0,27 *г* **III**. Из 1 *г* монотиоцианата арил-N-окиси хинина в 18 *мл* $CHCl_3$ и 0,6 *г* $POCl_3$ в 2 *мл* $CHCl_3$ синтезируют 0,8 *г* 2′хлорхинина (IV), т. пл. 205—206°. 0,7 *г* **III** и CH_3CONa (из 0,3 *г* Na и 15 *мл* CH_3OH) нагревают в запаянной трубке (100°, 3 часа). CH_3OH отгоняют. Выход 2′-метоксидигидрохинина (V) 0,6 *г*, т. пл. 201—202°. Аналогично из 0,8 *г* **IV**, 0,3 *г* Na и 13 *мл* CH_3OH получают 0,6 *г* 2′-метоксихинина (VI), т. пл. 204°; монотиоцианат **VI** · $0,5H_2O$, т. пл. 147. 0,3 *г* Na в 13 *г* C_6H_5OH и 1 *г* **III** (140°, 7 час.) подщелачивают в воде NaOH и экстрагируют CCl_4 и $CHCl_3$) дают 1,1 *г* 2-феноксидигидрохинина, т. пл. 93—94° (разл.). 1 *г* **IV**, 0,3 *г* Na и 13 *г* C_6H_5OH дают 1 *г* 2′-феноксихинина, т. пл. 90—91° (разл.). CH_3SH выделяют из 28 *г* $NH{=}C(SCH_3)NH_2 \cdot HJ$ и 30 *мл* 20%-ного NaOH, поглощают 1,6 *г* Na в 50 *мл* CH_3OH. 12 *мл* полученного р-ра и 2 *г* **III** в запаянной трубке (120—130°, 4 часа) дают 1,75 *г* 2′-тиометилдигидрохинина (VII), т. пл. 228—230° (из C_6H_6, затем из CH_3OH). **VII** · HSCN, т. пл. 193—194°. Аналогично получают 2′-тиометилхинин (VIII), т. пл. 233—234°; тиоцианат **VIII**, т. пл. 157—159°. 2 *г* **III**, 0,4 *г* Cu-порошка и 8 *мл* пиперидина нагревают в запаянной трубке (120—125°, 12 час.), растворяют в 5%-ной HCl; фильтрат подщелачивают Na_2CO_3. Осадок хроматографируют из ацетона на Al_2O_3, получают 0,2 *г* 2′-(1-пиперидил)-дигидрохинина, т. пл. 158—160°; бензоильное производное, т. пл. 168°. Аналогично получают 2′-(1-пиперидил)-хинин, т. пл. 131—134°.

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 22, 15922. K. Kitsuta

51405. Синтез этилового эфира (±)-изотебаина. Бентли, Дайк (The synthesis of (±)-isothebaine

ethyl ether. Bentley K. W., Dyke S. F.), Chemistry and Industry, 1956, № 39, 1054 (англ.)

Показано, что строение алкалоида изотебаина (I) не отвечает предложенным ранее (Klee, Arch. Pharm.,

II $R^1=R^3=OCH_3$, $R^2=OH$, $R^4=H$; **III** $R^1=H$, $R^2=R^3=R^4=OCH_3$; IV $R^1=H$, $R^2=R^4=OCH_3$, $R^3=OH$

1914, **252**, 211; РЖХим,1957, 19353) ф-лам (II) и (III) и должно выражаться ф-лой (IV). В подтверждение синтезирован амид (V), из которого путем N-метилирования, восстановления и циклизации получен (±)-4,6-диметокси-5-этоксиапорфин, ИК-спектр которого идентичен спектру природного этилового эфира **I**.

В. Шибнев

51406. Вещества наркотического действия и их номенклатура. Галло, Вентура (Sostanze assuefacenti e loro nomenclatura. Gallo U., Ventura G.), Boll. chim. farmac., 1956, **95**, № 7, 294—299 (итал.)

Предложена единая итальянская номенклатура для соединений типа морфина с использованием нумерации кольца морфина Галланда и Робинсона (Gulland P. M., Robinson R., J. Chem. Soc., 1923, **123**, 980, РЖХимБх, 1955, 16929.

Л. Яновская

51407. Синтез гидроксилсодержащих каротиноидов. Ислер, Монтавон, Рюэг, Соси, Целлер (Synthese hydroxylhaltiger Carotinoide. Isler O., Montavon M., Rüegg R., Saucy G., Zeller P.), Verhandl. Naturforsch. Ges. Basel, 1956, **67**, № 2, 379—391 (нем.)

Описаны пути синтезов (без деталей): изозеаксантина (I) (каротиноида грибов *Cantharellus cinnabarinus* (*Basidiomyceten*), кантаксантина (II) и два пути синтеза зеаксантина (III) и физалиена (IV); все в-ва получены в виде рацематов. Для получения **I** 2 моля дегидроретроальдегида C_{19} (см. РЖХим, 1957, 4553) конденсируют с $MgBrC{\equiv}CMgBr$ (V), полученный диол обрабатывают конц. HBr (к-той) в эфире (0°), выделяют 4,4′-дибром-15,15′-дегидрокаротин, который при действии Ag_2O в C_6H_6 дает смесь *мезо-* и рацемата-15,15′-дегидроизозеаксантина (VI), т. пл. 188—190° и 160—163°. Последний при частичном гидрировании над Pd/Pb в CH_3COOH + петр. эфир и изомеризации путем нагревания в петр. эфире превращают в **I**. В результате окисления (MnO_2 в CH_2Cl_2) обеих форм **VI** до 4,4′-дикето-15,15′-дегидро-β-каротина (VII) и частичного гидрирования получают 15,15′-*цис*-изомер **II**, который после изомеризации дает **II**. При восстановлении **VII** $LiAlH_4$ получают **VI**. При синтезе **III** исходят из изофорона, который изомеризуют CH_3MgJ по Карашу в β-изофорон. Последний окисляют CH_3CO_3H до 2,6,6-триметилциклогексен-2-ол-1-она-4 и к-той изомеризуют в 2,6,6-триметилциклогександион-1,4, в котором 4-кетогруппу защищают этиленкеталем и конденсируют по Гриньяру с метилэтинилметоксиметилкарбинолом. После частичного гидрирования, дегидратации ($KHSO_4$) и кислотного гидролиза получают кето-*изо*-$C_{(14)}$-альдегид (VIII). Его превращают в ацеталь, восстанавливают кетогруппу $LiAlH_4$, гидролизуют и получают ацетокси-*изо*-$C_{(14)}$-альдегид. Его превращают в ацеталь и последовательно наращивают цепь (виниловым эфиром, а затем пропениловым эфиром) до образования ацетокси-*изо*-C_{19}-альдегида. Последний с **V** образует 3,3′-диацетокси-*изо*-C_{40}-диол, который после обработки к-той, затем щелочью, дегидратации, аллильной перегруппировки и омыления дает 15,15′-дегидрозеаксантин (IX). Последний после частичного гидрирования и изомеризации образует **III**, который действием $C_{15}H_{31}COCl$ превращают в **IV**. По второму пути получения **IX** исходят из тиглинового альдегида, 2 молекулы которого конденсируют с **V** и получают 3,8-диметилдекадиен-2,8-ин-5-диол-4,7. В результате аллильной перегруппировки и окисления последнего получают 3,8-диметилдекадиен-3,7-ин-5-дион-2,9, который после превращения в кеталь и обработки $POCl_3$ или $(CH_3CO)_2O$ дает диэфир 3,8-диметилдекатетраен-1,3,7,9-ин-5-диола-2,9 (X). В результате конденсации **X** с 2 молями ацеталя **VIII** в присутствии $ZnCl_2$ получают диэфирдикеталь C_{40}, который гидролизуют CH_3COOH, превращают в тетракетон, его восстанавливают $LiAlH_4$, полученный тетрол ацетилируют и обрабатывают галоидводородной к-той; происходит дегидратация, аллильная перегруппировка и омыление и образуется **IX**. Этот же путь удобен для синтеза β-каротина. Приведены кривые УФ-спектров **I**, **II**, **III**, 15,15′-*цис*-**I**, **VI**, **VII**, 4,4′-дикето-15,15′-*цис* β-каротина, **IX**, 15,15′-*цис*-**III** и кривая ИК-спектра **IV**, а также цветные микрофотографии кристаллов **I**, **II**, **III** и **IV**.

Н. Швецов

51408. Получение S-ацилпантетеинов. Фельдер, Питре (Zur Herstellung von S-Acyl-pantetheinen. Felder E., Pitré D.), Angew. Chem., 1956, **68**, № 23, 755 (нем.)

Синтезированы S-ацильные производные пантетеина (I — пантетеин) общей ф-лы $HOCH_2C(CH_3)_2CH(OH)$-$CONHCH_2CH_2CONHCH_2CH_2SCOR$. Из трибутиламиновой соли пантотеновой к-ты и $ClCOOC_2H_5$ (в этилацетате — 5°) образуется смешанный ангидрид, который с хлоргидратом S-ацилмеркаптоэтиламина (Wieland, Liebigs Ann. Chem., 1952, **20**, 576) + $(C_4H_9)_3N$ дает ацилпантетеины (АП), выход 50—70%. Получены АП (указаны ацил и т. пл.): ацетил-**I**, бутирил-**I**, капроил-**I**, каприлоил-**I**, лауроил-**I**, (все жидк.), миристоил-**I**, 43—44°, пальмитоил-**I**, 52—53°; стеароил-**I**, 58—59°; бензоил-**I**, 116°; *n*-бромбензоил-**I**, 114—115°; α-нафтоил-**I**, 105—108°, β-нафтоил-**I**, 146—148°.

Г. Челпанова

51409. Селен- и серусодержащие производные хлоромицетина. Супневский, Мишталь, Крупинская (Selenowe i siarkowe pochodne chloromycetyny. Supniewski Janusz, Misztal Stanisław, Krupińska Jolanta), Arch. immunol. i terap. doświadcz., 1955, **3**, 531—553 (польск.; рез. русск., англ.)

Синтезированы Se- и S-аналоги хлоромицетина *n*-$CH_3XC_6H_4CHOHCH(NHOCCHCl_2)CH_2OH$ (I X = Se; Ia X = S). **I** и **Ia** являются сильными антибиотиками, причем **I** в 10—50 раз активнее чем **Ia**; приведены подробные данные (таблицы, кривые) о биологич. действии **I** и **Ia**. К эфир. р-ру C_6H_5MgBr (из 9,3 *г* Mg) добавляют за 2 часа взвесь 25,2 *г* аморфного Se в эфире, кипятят 1 час, охлаждают, добавляют 125 *г* CH_3J, кипятят 2 часа, получают метилселенобензол (II), выход 40—45 *г*, т. кип. 200—204°. Из 20 *г* **II** и 15,2 *г* CH_3COCl + 15,4 *г* $AlCl_3$ в $CHCl_3$ (—5° —0°) образуется *n*-метилселеноацетофенон (III), выход 15,2 *г*, т. пл. 72—15° (из сп.). Из 6 *г* **III** и 5,4 *г* Br_2 в $CHCl_3$ (20°, ~ 40°) получают *n*-метилселено-α-бромацетофенон (IV), выход 2,3—2,7 *г*, непрочен, т. пл. 58—60°. Из 14 *г* **IV** и 6,44 *г* уротропина в $CHCl_3$ (3 часа, ~ 20°) получают двойное соединение *n*-$CH_3SeC_6H_4COCH_2N_4(CH_2)_6Br$ (V), выход 18 *г*, т. пл. 105—110°. 11,7 *г* **V** перемешивают (12 час., ~ 20°) с 14,3 *мл* конц. HCl + 28 *мл* спирта, получают хлоргидрат *n*-метилселено-α-аминоацетофенона (VI), выход 9,2 *г*, т. пл. 236—237° (из разб. HCl-к-ты). Из 4 *г* **VI** при повторной обработке $CHCl_2COCl$ (кипячение 5 час.) образуется *n*-метилселено-α-дихлорацетамидоацетофенон (VII), выход 3,1 *г*, т. пл. 153—154° (из бзл.). Из 5,8 *г* **VII** и 2,8 *мл* 30%-ного HCHO + 0,264 *г* $NaHCO_3$ в спирте (10 час., 45°) получают *n*-метилселенофенил-α-дихлорацетами-

до -β-оксиэтилкетон (**VIII**), выход 5,6 *г*, т. пл. 146° (из $C_2H_4Cl_2$). Смесь 3 *г* **VIII** и 4,98 *г* (*изо*-$C_3H_7O)_3Al$ в 27 *мл* *изо*-C_3H_7OH нагревают в токе N_2, отгоняя ацетон, упаривают в вакууме, из остатка извлекают кипящим 80%-ным спиртом, выход 1,02 *г*, т. пл. 106—107° (из $C_2H_4Cl_2$). Теми же методами синтезированы S-аналоги **III—VIII** (**IIIa—VIIIa**); далее перечисляются кол-во исходного в-ва в *г*, полученное в-во, его выход в *г* и т. пл.: 20,6, **IIIa**, 16,6, 80—81 (из сп.); 22, **IVa**, 21,3, 66° (из петр. эф.); 22,36, **Va**, 31,1—145—146; 33,9, **VIa**, 17,8, 245; 16,2, **VIIa**, 16, 156—157° (из бзл.); 11,4, **VIIIa**, 147—148°; 4,8, **Ia**, 1,4, 98° Т. Амбруш

51410. О синтезе D-α-детиобензилпенициллоловой кислоты. Ромео, Скимберни, Савьоли (Sulla sintesi dell'acido D-α-detiobenzilpenicilloico. Romeo Aurelio, Schimberni Anna Maria, Savioli Clara), Ann. chimica, 1956, **46**, № 12, 1147—1157 (итал.)

При р-ции между метиловым эфиром α-фенилацетаминоакриловой к-ты (**I**) и метиловым эфиром D-валина (**II**) образуются диметиловый эфир D-γ-детиобензилпенициллоловой к-ты (**III**) и диметиловый эфир D-α-детиобензилпенициллоловой к-ты (**IV**). Омыление **IV** дало D-α-детиобензилпенициллоловую к-ту (**V**), идентичную полученной из природного материала деградацией бензилпенициллина. Идентичность синтетич. и природной **V** подтверждена т-рой плавления смешанной пробы, [α]*D*, УФ- и ИК-спектрами и диаграммой Дебая — Шерера, а также тем, что асимметрич. центр в синтетич. **I** соответствует остатку изовалериановой к-ты с D-конфигурацией (из **II**). Р-ция между **I** и **II** контролировалась спектрофотометрически. К 10 *г* амальгамы Al и 30 *г* $CNC(=NOH)COOC_2H_5$ в 1 *л* эфира за 90 мин. добавляют 80 *мл* воды, на другой день к эфирному слою добавляют р-р 14 *г* $NaHCO_3$ в 140 *мл* воды и 11,8 *г* $C_6H_5CH_2COCl$, эфирный слой упаривают, получают 20 *г* $C_6H_5CH_2CONHCH(CN)$-$COOC_2H_5$ (**VI**), т. пл. 128° (из сп.-воды; 1 : 1). 3 *г* **VI** взбалтывают 5 час. с 10,5 *мл* 1 н. NaOH, фильтруют, разбавляют 25 *мл* воды, добавляют 15 *г* жидкого NH_3, 2 *г* скелетного Ni, гидрируют при 50 *ат* и 70—80° 7 час., на другой день фильтруют, упаривают до 20 *мл*, подкисляют HCl до pH 4—5, получают 1,5 *г* α-фенилацетамидо-β-аланина (**VII**), т. пл. 216—217° (разл.); метиловый эфир **VII** (**VII**, метанол, насыщ. HCl, при 5°; обычная т-ра 15 час.), т. пл. 69—70° (из этилацетата-эф.). **I** получен этерификацией 8 г α-фенилацетаминоакриловой к-ты в 240 *мл* безводн. эфира + 2 капли $C_6H_5NO_2$ посредством 142 *мл* эфир. р-ра 0,0372 молей CH_2N_2, выход 6,9 *г*, т. пл. 51—53°. 2,9 *г* **I** в 25 *мл* 90%-ного CH_3OH и 7,5 *г* **II** выдерживают при 20° 96 час., выпаривают в вакууме, остаток растворяют в эфире, эфирный слой извлекают 1 н. HCl, кислый р-р подщелачивают, извлекают эфиром, удаляют р-ритель, отгоняют при 0,1 *мм* (т-ра бани 35—40°), получают **III**, т. пл. 84—86° (из эф.-петр. эф.), $[\alpha]^{20}D$ +38,4° (*c* 1,21; 0,5 н. HCl), $[\alpha]^{20}D$ + 30,7° (*c* 1,04; CH_3OH) из маточного р-ра выделяют **IV**-масло, кристаллизуется при низкой т-ре. Омыление **IV** в водно-спирт. р-ре 1 н. NaOH при обычной т-ре (12 час.) дало **V**, т. пл. 176—177° (разл., из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{20}D$ —35,5° (*c* 1,07; 0,5 н. HCl). Омылением **III** получена D-γ-детиобензилпенициллоловая к-та, т. пл. 172—173° (разл., из CH_3OH-эф.), $[\alpha]^{20}D$ + 24,6 (*c* 1,14; 0,5 н. HCl). Л. Яновская

51411. Труднорастворимые соли хлортетрациклина и тетрациклина. Асколи-Маркетти, Казини (Sali poco solubili della clorotetraciclina e della tetraciclina. Ascoli Marchetti Franca, Casini Giovanni), Ricerca scient., 1956, **26**, № 11, 3321—3331 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Приготовлен ряд труднорастворимых солей хлортетрациклина (**I**) и тетрациклина (**II**) действием водн. р-ра свободной к-ты или ее соли на водн. р-р **I** или **II**. Получены (даны соль **I** или **II**, т. разл. в °С; растворимость в *г* ‰): пикрат **I**, т. пл. 168—178° (разл.); 1,8, пикрат **II**; т. пл. 168—175 (разл.); 3,3; флавинат **I**, 230—240; 1,9; флавинат **II**; 200—230; 4,9; β-антраценсульфонат 1; 219; 0,6; β-антраценсульфонат **II**; 210—220; 2,4; α-антраценсульфонат **I**; 190—200; 1,6; α-антраценсульфонат **II**; 190—200; 3,2; β-антрахинонсульфонат **III**; 220, 3,8 β-антрахинонсульфонат **II**, 220, 3,8; α-антрахинонсульфонат **I**; 200—230; 2,7; ализаринсульфонат **I**, 190—210; 1,6; ализаринсульфонат **II**; 205—210; 3,3; свободный **I**, растворимость 0,5—0,6; свободный **II** — растворимость 0,5. Приведены УФ-спектры для всех солей; приведены данные УФ-спектров для всех солей и свободных к-т. Оксалат NH_4, тартрат и цитрат NH_4 осаждают из хлоргидратов **I** или **II** свободные основания; бензоат Na, галловая к-та, сульфосалициловая к-та не дают осадков с хлоргидратами **I** или **II**. Со стифниновой к-той и Na-солью 2-нафтолсульфоновой-6 к-ты — желатиноподобные осадки; с Na-солями 2,3-диоксинафталинсульфоновой-6 к-ты и β-нафтолдисульфоновой-6,8 к-ты — осадки в конц. р-рах, растворяющиеся при избытке реагента; с Na-солью 1,2,4-нафтохинонсульфоновой к-ты — коричневый, не фильтрующийся осадок; с танниновой к-той — опалесценция; с перхлоратом NH_4 — осадок, растворяющийся при разбавлении. Л. Яновская

51412. Производные α-аминоальдегидов. II. Семикарбазоны. Фой, Ланг (Derivatives of alpha-amino aldehydes II. Semicarbazones. Foye William O., Lange Winthrop E.), J. Amer. Pharmac, Assoc. Scient. Ed., 1956, **45**, № 11, 742—745 (англ.)

Восстановлением хлорангидридов α-фталимидокислот (**I**) по Розенмунду до α-фталимидоальдегидов (**II**), их превращением в семикарбазоны (**III**) и отщеплением фталильной защиты действием гидразина получен ряд семикарбазонов α-аминоальдегидов (**IV**). Изучена также интраперитональная токсичность хлоргидратов **IV** и тиосемикарбазонов ряда α-аминоальдегидов. **I** получены нагреванием (4 часа) 0,05 моля α-фталимидокислоты с 0,1—0,15 моля $SOCl_2$, после отгонки избытка $SOCl_2$ **I** перекристаллизован из C_6H_6 или из гексана. Таким образом, получены хлорангидриды α-фталилфенилаланина, т. пл. 130—131°, α-фталилаланина, т. пл. 71—71,5°, фталилглицина, т. пл. 82—83°; α-фталилметионина, масло. **I** могут быть восстановлены в **II** 3 различными методами. 1. H_2 пропускают в кипящую смесь 0,05 моля **I**, 150 *мл* абс. C_6H_6 и 3 *г* 10%-ного Pd/C. После выделения 90—95% теоретич. кол-ва HCl (∼3 часа) р-р обрабатывают как описано ранее (см. предыдущее сообщение. РЖХим, 1956, 6953). Выход **I** 93—94%. 2. Смесь 0,02 моля хлорангидрида фталилметионина, 150 *мл* абс. C_6H_6 и 2 *г* 10%-ного Pd/C кипятят в вакууме при т-ре 40° и пропускают ток H_2 в течение 2 час.; получают 4,8 *г* 2-фталимидо-4-метилтиобутаналя (**V**). 3. 0,01 моля **I**, 1 *г* 10%-ного Pd/C, 60 *мл* абс. этилацетата (предварительно кипятился над CaH_2) и 2,4 *г* абс. диметиланилина встряхивают 2 часа с H_2. Катализатор отфильтровывают, р-р в этилацетате экстрагируют водой, 5%-ной HCl, 5%-ным K_2CO_3 и вновь водой. Этилацетат отгоняют в вакууме и получают **II** с выходом > 90%. Р-р 0,01—0,05 моля **II** в 50—75 *мл* водн. спирта обрабатывают 7 *экв* хлоргидрата семикарбазида и 2 *экв* CH_3COONa и кипятят 1 час; выход **III** 85—95% (из водн. сп.). При проведении р-ции с **V** смесь кипятят 2 часа до прибавления CH_3COONa и 1 час после прибавления; выход семикарбазона **V** 58%, т. пл. 183—184° (из сп.). 0,02 моля **III**, 0,02 моля гидразина или гидразингидрата и 100 *мл* воды перемешивают 3 часа при 100°. Р-р охлаждают, прибавляют разб. HCl до pH 3, отфильтровывают фталилгидразид

(80—95%) и упаривают в вакууме. Остаток перекристаллизовывают из абс. спирта. Таким образом, получены следующие **IV** общей ф-лы $HX \cdot NH_2CHRCH{=}{=}NNHCONH_2$ (перечисляются R, HX, выход в %; т. пл. в °С): CH_3, $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, 79, 208—210 (из водн. CH_3OH); $(CH_3)_2CHCH_2$, HCl, 62, 201—202°; $(CH_3)_2CH$, HCl, 79, 212—215°; $C_6H_5CH_2$, HCl, 54, 173—174. В последних двух случаях анализ значительно отличается от вычисленного, что объясняется образованием циана при сжигании этих в-в в ходе анализа. С. Аваева

51413. Удобный синтез DL-глутаминовой кислоты из β-пропиолактона. Т о л б о т, Г о д р и, Б е р л е н г е (A convenient synthesis of DL-glutamic acid from β-propiolactone. T a l b o t G u y, G a u d r y R o g e r, B e r l i n g u e t L o u i s), Canad. J. Chem., 1956, **34**, № 10, 1440—1443 (англ.)

Описан новый метод синтеза глутаминовой к-ты (**I**) из β-пропиолактона (**II**) и ацетиламиномалонового эфира (**III**): 0,057 моля Na растворяют в 50 *мл* C_2H_5OH, прибавляют 0,05 моля **III**, перемешивают при ≃ 20° 30 мин., затем при —10° прибавляют 0,069 моля **II** (30 мин., т-ра < 0°). Через 12 час. пропускают сухой HCl (газ), упаривают досуха в вакууме и экстрагируют эфиром. Из сгущенной вытяжки добавлением петр. эфира высаживают диэтиловый эфир N-ацетил-2-карбэтоксиглутаминовой к-ты (**IV**), выход **IV** 68%, т. пл. 66—67° (из эф.-петр. эф.). При нагревании 5 час. **IV** (5 *г*) с HCl (1 : 1, 100 *мл*) получают хлоргидрат глутаминовой к-ты (**V**), выход 95%, т. пл. 190° (сп.-эф.). При растворении 1 *г* **V** в горячем C_2H_5OH и прибавлении 1 *экв* пиридина выделяют **I**, выход 100%, т. пл. 190°. Можно получить **I** без промежуточного выделения **IV** из **II** и **III**, как указано выше. Для этого реакционную смесь после размешивания 12 час. при ~ 20° выливают в воду, содержащую 1 *экв* HCl, упаривают в вакууме, остаток высушивают перегонкой с C_6H_6-C_2H_5OH и экстрагируют эфиром. Маслообразный остаток гидролизуют HCl (1 : 1) и обрабатывают пиридином, как указано выше, выход **I** 87%. Е. Морозова

51414. N-Замещенные амиды глутаминовой кислоты. Б а р ц и л и, К у к - М е й р и, Л и х т е н ш т е й н (N-substituted amides of glutamic acid. B a r z i l y I., K u k - M e i r i S., L i c h t e n s t e i n N.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **A5**, № 2—3, 155—157 (англ.)

Обработкой хлоргидрата γ-этил-L-глутамата спирт. р-рами различных аминов получены N-замещ. γ-амиды L-глутаминовой к-ты $HOOC \cdot CHNH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COR$ (даны последовательно R, т. пл. в °С, [α] *D*): CH_3NH, 202—203, +7,14° (*c* 10; вода); C_2H_5NH, 205—206, +7,91° (*c* 9; вода), $CH_2{=}CHCHNH$, 202—203, +9,32° (*c* 8; вода); $CH_2OHCH_2CH_2NH$, 199—200, —; *н*-$C_6H_{13}NH$, 209, +25,5° (*c* 5; 2 н. HCl); $C_6H_5CH_2NH$, 203—205, +26,7° (*c* 5; 2 н. HCl). Нагреванием DL-пирролидонкарбоновой к-ты с избытком *н*-гексиламина (95°, 2,5 ч.) получен γ-N-(*н*-гексил)-амид DL-глутамин. к-ты, т. пл. 210—211°. Л. У.

51415. Полимеризация N-карбобензоксиаминокислот. Л и в ш и ц, Ц и л ь к а (The polymerization of N-carbobenzoxy amino acids. L i w s c h i t z Y., Z i l k h a A.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **A5**, № 4, 265—266 (англ.)

При нагревании N-карбобензокси-L-аспарагина в вакууме при 180° вместо ожидаемого имида N-карбобензокси-L-аспарагиновой к-ты образуется N-карбобензоксидиаспарагиниласпарагин (очищен растворением в спирте и осаждением абс. эфиром). Аналогично полимеризуются N-карбобензоксиглицин, N-карбобензокси-DL-аланин и N-карбобензокси-DL-аланилглицин, однако очистка продуктов р-ции затруднена. С. Аваева

51416. Поли-L-оксипролин. К а ч а л ь с к и й, К у р ц, Ф а с м а н, Б е р г е р (Poly-L-hydroxyproline. K a t o h a l s k i E., K u r t z J., F a s m a n G., B e r g e r A.), Bull. Res. Council Israel, 1956, **A5**, № 4, 264—265 (англ.)

Синтезирован поли-L-оксипролин (**I**). О-ацетил-L-оксипролин превращен действием $COCl_2$ в N-карбонилхлорид, циклизацией которого действием Ag_2O в ацетоне получен О-ацетил-N-карбокси-L-оксипролинангидрид (**II**), т. пл. 120° (разл.). Аналогично из пролина может быть легко получен N-карбокси-L-пролинангидрид. Полимеризацией **II** в пиридине получен поли-О-ацетил-L-оксипролин, который обработкой конц. NH_4OH или переэтерификацией спиртом в присутствии CH_3ONa превращают в **I**, очищ. осаждением спиртом из водн. р-ра. **I** растворим в воде и трихлоруксусной к-те, средняя длина цепи $n = 40$, $[\alpha]^{20}D$ —400° (*c* 1,0; вода). Кислый гидролиз **I** дает колич. выход L-оксипролина. С. Аваева

51417. О циклогексиловых эфирах аминокислот. М е н г е л ь б е р г (Notiz über Aminosäure-cyclohexylester. M e n g e l b e r g M a r g a r e t e), Chem. Ber., 1957, **90**, № 3, 451—452 (нем.)

Предложен метод синтеза циклогексиловых эфиров (ЦЭ) аминокислот этерификацией карбобензокси (КБЗ)-аминокислот циклогексанолом (**I**) в присутствии каталитич. кол-в *п*-толуолсульфокислоты (**II**) с последующим отщеплением КБЗ-группы HBr в лед. CH_3COOH. 0,05 моля КБЗ-аминокислоты, 100 *мл* C_6H_6, 8 *г* **I** и 0,8 *г* **II** нагревают на водяной бане 4—5 час., отгоняя образующуюся воду в виде азеотропной смеси; остаток промывают 5%-ной $NaHCO_3$, упаривают в вакууме и получают ЦЭ КБЗ-аминокислот (масло, выход 33%-ного р-ра HBr в лед. CH_3COOH (1 час., ~ 20°), прибавляют 500 *мл* абс. эфира и получают кристаллич. бромгидрат (**III**) ЦЭ аминокислоты. При обработке **III** р-ром K_2CO_3 и затем сухим HCl в эфире получают соответствующий хлоргидрат ЦЭ аминокислоты. Ниже перечисляются производные ЦЭ аминокислот (выход в % и т. пл. в °С бромгидрата, т. пл. в °С хлоргидрата, т. пл. в °С пикрата): ЦЭ глицина, —, 186, —, —; ЦЭ аланина, 90, 136—137, 105—106, 161—162; ЦЭ, фенилаланина, 100, 198, 174, 186—187; ЦЭ α-аминомасляной к-ты 85, 106—107, 103—104, —; ЦЭ валина, 70, 113, 118, —; ЦЭ лейцина, 75, 144, 161—162, 141—142. Ю. Швачкин

51418. Новые производные глицинамида и β-аланинамида, содержащие арильные радикалы. Р е н ц и, Л а н д и - В и т т о р и, М а р и н и - Б е т т о л о (Nuovi derivati della glicinammide e della β-alaninammide contenenti radicali arilici. R e n z i L u c a, L a n d i - V i t t o r y R o d o l f o, M a r i n i - B e t t o l o G. B.), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 12, 1332—1335 (итал.)

С целью фармакологич. испытаний получены новые производные глицинамида и β-аланинамида типа $ArNH(CH_2)$ COR (**I**) ($n = 1$), и (**II**) ($n = 2$). Смесь ароматич. амина и N-алкилхлорацетамида (2 : 1) нагревают 4—10 час. при 95°, обрабатывают подкисленной водой, подщелачивают 40%-ным K_2CO_3, извлекают эфиром, разгонкой выделяют **I** (даны Ar, R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, C_2H_5NH, 156/0,15, 99; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, C_2H_5NH, 172/0,2, 76: 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, C_2H_5NH, 155/0,2; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, C_2H_5NH, 169/1, 174; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, C_2H_5NH, 169/0,8, 180; 2-$C_2H_5C_6H_4$, C_2H_5NH, 175/1,5; 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(C_2H_5)_2N$, 146/0,15; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(C_2H_5)_2N$, 149/?, 64; 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(C_2H_5)_2N$, 142/0,15; 2-$C_2H_5C_6H_4$, $(C_2H_5)_2N$, 143/0,2; 2-$CH_3OC_6H_4$, пирролидил, 145/0,08, 59; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, пирролидил, 155/0,2. Аналогично получены **II** (даны Ar, R, т. кип. в °С/*мм*, т. пл. в °С): 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(CH_3)_2N$, 145/0,15, 154; 2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(CH_3)_2N$, 145/0,2, 109; 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(CH_3)_2N$, 147/0,15; 2,5-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(CH_3)_2N$, 142/0,8, 113; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(CH_3)_2N$, 180/0,8; 2-$C_2H_5C_6H_4$, $(CH_3)_2N$, 136/0,2, 55; 2,5-$(CH_3O)_2C_6H_3$, $(CH_3)_2N$, 168/0,1, 123;

2,3-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(C_2H_5)_2N$, 145/0,15, 58; 3,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(C_2H_5)_2N$, 148/0,15, 45,5; 2,6-$(CH_3)_2C_6H_3$, $(C_2H_5)_2N$, 147/0,15; 2-$C_2H_5C_6H_4$, $(C_2H_5)_2N$, 139/0,2; 2-$CH_3OC_6H_4$, морфолил, 172/0,08, 140; 2,4-$(CH_3)_2C_6H_3$, морфолил, 180/0,2, 140. Л. Яновская

51419. *dl*-Фенилсеринолы: новый синтез и стереохимические данные. I. Тагути, Томоэда, Аратани (*dl*-Phenylserinols: a new synthesis and its stereochemical findings. I. Taguchi Tanezo, Tomoeda Munemitsu, Aratani Isao), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 7, 1468—1471 (англ.)

Описывается новый синтез *dl*-фенилсеринолов из *dl*-*транс*-коричного спирта (I). Установлена конфигурация промежуточных продуктов. Приведены доказательства эпимеризации *dl*-*трео*-1-фенил-2-бензоиламино-1,3-дибромпропана (II) при нагревании в *эритро*-форму (III). Бромированием I в CCl_4 (—5°) синтезируют *dl*-*эритро*-3-фенил-2,3-дибромпропанол-1 (IV), выход 84%, т. пл. 73—74° (из петр. эф.). Бензоат IV, выход 74%, т. пл. 114—115° (из CH_3OH); он же получается при восстановлении этилового эфира *dl*-*эритро*-3-фенил-2,3-дибромпропионовой к-ты ($LiAlH_4$) с последующим бензоилированием. Р-р 20 *г* IV и 7 *г* C_6H_5CN в 10 *мл* эфира насыщают (0°) HCl (газом), через несколько дней (охлаждение) выпадает хлоргидрат *dl*-*эритро*-3-фенил-2,3-дибромпропилбензиминоэфира, выход 79%, т. пл. 148—150°. Растиранием 26 *г* хлоргидрата с 130 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 получают свободный бензиминоэфир (V), выход 92%, т. пл. 133,5—135° (из ацетона). Смесь 15 *г* V и 30 *г* Na_2CO_3 кипятят 1 час в 300 *мл* толуола, выход *dl*-*трео*-2-фенил-4-фенилбромметил-Δ^2-оксазолина (VI) 87%, т. пл. 103—105° (из эф.). Из VI получены соли *dl*-*трео*-1-бензоилокси-2-амино-3-бром-3-фенилпропана (VII): хлоргидрат VII (с 10%-ной HCl (к-той) + сп., в эф.), выход 96%, т. пл. 176—179° (разл.; из CH_3OH); бромгидрат VII (в тех же условиях, с 46%-ной HBr (к-той)), выход 76%, т. пл. 190—192° (разл.; из CH_3OH); пикрат VII, т. пл. 134—136° (из CH_3OH). Р-р 0,5 *г* VI в 5 *мл* C_6H_6 насыщают HBr (газом), выпаривают в вакууме, получают III, выход 32%, т. пл. 132—134° (из бзл.); в маточном р-ре — IV (масло), при гидролизе HBr (к-той) образует *dl*-*трео*-1-фенил-1-бензоилокси-2-амино-3-бромпропан (VIII), выход бромгидрата VIII 67%, т. пл. 206—208° (разл.; из воды). Кипячением (1,5 часа) р-ра 1,6 *г* V в 16 *мл* толуола получают III (выход 13%) и IV, гидролизованный 10%-ной HCl (к-той) с образованием хлоргидрата VIII, выход 22%, т. пл. 196—198° (разл.; из этилацетата-CH_3OH). Р-р 8,1 *г* V в 40 *мл* толуола кипятят 9 час., выпаривают в вакууме, прибавляют 16 *мл* 1%-ной HBr, нагревают (1 час, 100°), выход бромгидрата VIII 53%, в маточном р-ре — *dl*-*эритро*-1-фенил-1,2,3-трибромпропан, выход 1 *г*, т. пл. 123,5—125,5° (из CH_3OH). Бромгидрат VIII гидрируют над 20%-ным Pd/C в CH_3OH (25—30°), получают *dl*-ψ-N-бензоилнорэфедрин. 0,5 *г* II растворяют (20°) в 50 *мл* 90%-ного спирта, содержащего 0,1% HBr (к-ты). Через 15 дней выпаривают в вакууме, выход бромгидрата VII 80%. При нагревании (6 час.) р-ра 0,5 *г* II в 50 *мл* 99%-ного спирта, содержащего 0,1% HBr, выход бромгидрата VII 0,38 *г*, действием на него р-ра Na-пикрата получены: пикрат VIII, выход 8,5%, т. пл. 172—174° (из CH_3OH); пикрат VII, выход 32%, и третий пикрат, т. пл. 175—177° (из CH_3OH), вероятно пикрат *dl*-*эритро*-1-фенил-1-бензоилокси-2-аминопропанола-3. Р-р 0,5 *г* бромгидрата VIII в 50 *мл* воды кипятят 4 часа (pH р-ра изменяется от 5,4 до 1,6), получают *dl*-*трео*-1-фенил-2-бензоиламинопропандиол-1,3, выход 73%, т. пл. 163—165° (из этилацетата). Приведены данные ИК-спектров II, VI и хлоргидрата VII. Г. Сегаль

51420. Синтез производных аспарагиновой кислоты. I. Некоторые N-ацетил-N-бензилпроизводные *dl*-аспарагиновой кислоты. Лившиц, Цилька, Амиэл (Syntheses of aspartic acid derivatives. I. Some N-ocetyl-N-benzyl derivatives of D, L-ospartic acid. Liwschitz Y., Zilkha A., Amiel Y.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 13, 3067—3069 (англ.)

При р-ции ангидрида N-ацетил-N-бензил-D, L-аспарагиновой к-ты (I) с водн. NH_4OH или бензиламином образуются β-амиды. Синтезированы различные $N_{(2)}$-ацетил-$N_{(2)}$-бензилпроизводные аспарагина и аспартимида. К 30 *мл* кипящего $(CH_3CO)_2O$ добавлено 10 *г* N-бензил-DL-аспарагиновой к-ты; I выделен добавлением эфира + петр. эфир, выход 63%, т. пл. 118° (из этилацетата-петр. эф.). При обработке 2,7 *г* I 20 *мл* 25%-ного р-ра NH_4OH (0°) и подкислении HCl получают $N_{(2)}$-ацетил-$N_{(2)}$-бензил-DL-аспарагин, выход 73%, т. пл. 148° (из воды). $N_{(2)}$-ацетил-N, $N_{(2)}$-дибензил-DL-аспарагин (II) получен из 4 *г* бензиламина в 15 *мл* воды и 2,5 *г* I (0°, подкисление HCl), выход 82%, т. пл. 174° (из сп.). 2-имино-4-(ацетил, бензил)-аминофуранон-5 (III) получен при кипячении 4 *г* $N_{(2)}$-бензил-DL-аспарагина (IV) с 20 *мл* $(CH_3CO)_2O$ (осажден эф. + петр. эф.), выход 61%, т. пл. 143° (из этилацетата-петр. эф.). Аналогично III получен 2-бензилимино-4-(ацетил, бензил)-аминофуранон-5 (V) из N, $N_{(2)}$-дибензил-DL-аспарагина (VI), выход 70%, т. пл. 118° (из этилацетата-петр. эф.). При добавлении 20 *мл* CH_3COCl к суспензии 4 *г* VI в 20 *мл* лед. CH_3COOH выделен хлоргидрат VI (VII), выход 60%, т. пл. 172° (из сп.). К суспензии 2,5 *г* IV в 15 *мл* CH_3COCl добавлено 10 *мл* лед. CH_3COOH, образовавшийся $N_{(2)}$-ацетил-$N_{(2)}$-бензил-DL-аспартимид выделен через 6 час. петр. эфиром, выход 58%, т. пл. 144—145° (из воды). $N_{(2)}$-ацетил-N, $N_{(2)}$-дибензил-DL-аспартимид (VIII) получен различными методами: а) при добавлении к суспензии 2 *г* VI в 10 *мл* лед. CH_3COOH 10 *мл* CH_3COCl образуется VII, который превращается через несколько часов (~20°) в VIII. Его выделяют добавлением эфира, выход 60%, т. пл. 140° (из сп.); б) при кипячении 4 *г* N, $N_{(2)}$-дибензил-*α*-аспарагина (IX) со 100 *мл* CH_3COCl (0,5 часа); в) р-р 1 *г* II в 10 *мл* CH_3COCl кипятят 1,5 часа и выливают в 50 *мл* воды. При гидролизе 1 *г* VIII 20 *мл* 10%-ного р-ра Na_2CO_3 (кипячение, 2 часа) и подкислении HCl получен II. Хлоргидрат N, $N_{(2)}$-дибензил-DL-аспартимида (X) получен несколькими способами: а) из р-ра 4 *г* IX в 110 *мл* CH_3COCl через 6,5 часа выделен X, выход 59%, т. пл. 195° (из сп.); б) при нагревании (1 час, 130°) 4 *г* II, V или VIII в 30 *мл* 5 н. HCl и последующем охлаждении, в) при кипячении (30 мин.) 2 *г* VI в 25 *мл* 2 н. HCl, выход X 73%. Проведен гидрогенолиз р-ра 2 *г* X в 25 *мл* лед. CH_3COOH над 0,2 *г* 30%-ного $PdCl_2$/C (4 часа, 70°), выход хлоргидрата N-бензил-LD-аспартимида (XI) колич., т. пл. 210° (из сп.). Р-р XI в 2 н. NaOH нейтрализован р-ром 2 н. HCl, получен N-бензил-DL-аспарагин, т. пл. 265° (из воды). А. Лютенберг

51421. Синтез N-бензоил-O-пептидов треонина и аллотреонина и их метиламидов. II Аваева С. М., Ботвиник М. М., Ж. общ. химии, 1956, 26, № 8, 2329—2335

Реакцией N-бензоилтреонина (I) и N-бензоилаллотреонина (II) или их метиламидов (III, IV) с хлоргидратами оксазолонов соответствующих аминокислот получены следующие N, O-пептиды треонина и аллотреонина и их метиламиды общей ф-лы $C_6H_5CONHCHR'$-$COOCH_2CH(NHCOC_6H_5)COR$: N-бензоил-O-бензоилнорлейцил-DL-треонин (V) и N-бензоил-O-бензоилвалил-DL-треонин (VI); N-бензоил-O-бензоилфенилаланилаллотреонин (VII) и N-бензоил-O-бензоилнорлейцилаллотреонин (VIII); метиламиды N-бензоил-O-бензоилфе-

нилаланил-DL-треонина (IX), метиламид **V** (X), метиламид **VI** (XI); метиламид **VII** (XII), метиламид **VIII** (XIII) и метиламид N-бензоил-O-бензоилвалилаллотреонина (**XIV**). Хлорангидрид бензоилфенилаланина из 1,7 *г* бензоилфенилаланина (**XV**) в диоксане прибавляют к 0,9 *г* **II** в диоксане. Через 30 мин. прозрачный р-р нагревают 5,5 часа при 55—65°, оставляют на 12 час., упаривают в вакууме, остаток переосаждают петр. эфиром из этилацетата и отмывают C_6H_6 и горячей водой, выход **VII** 24%, т. пл. 170—170,5° (осаждено петр. эф. из этилацетата). К 1,8 *г* бензоилнорлейцина (**XVI**) прибавляют 1,56 *г* PCl_5 и 20 *мл* CCl_4, через 30 мин. фильтруют и осадок в 20 *мл* диоксана прибавляют к р-ру 0,9 *г* **I** в диоксане. Через 12 час. р-р нагревают 4 часа при 45—50° и еще через 12 час. упаривают в вакууме. Остаток растворяют в этилацетате, обрабатывают петр. эфиром и выделившееся **V** промывают этилацетатом, C_6H_6 и горячей водой, выход 47%, т. пл. 191—191,5 (из водн. сп.). 0,67 *г* **II** смешивают с суспензией хлоргидрата оксазолона **XVI** в диоксане. Через 1 час. нагревают 4 часа при 45—50°; упаривают в вакууме; оставшееся масло переосаждают несколько раз петр. эфиром из этилацетата, выход **VIII** 15,1%, т. пл. 131—133° (переосаждают петр. эф. из этилацетата). К 1,35 *г* бензоилвалина (**XVII**) прибавляют 1,2 *г* PCl_5 и CCl_4, перемешивают и через 30 мин. фильтруют и осадок прибавляют в р-р 0,9 *г* **I** в диоксане. Через 48 час. упаривают в вакууме, масло переосаждают петр. эфиром из этилацетата, выход **VI** 23%, т. пл. 173—173,5° (этилацетат-петр. эф.). Во взвесь 4 *г* **I** в эфире пропускают ток CH_2N_2, упаривают, масло обрабатывают р-ром CH_3NH_2 в CH_3OH. Упариванием выделяют **III**, выход 64%, т. пл. 170—171° (из этилацетата). Аналогично получают **IV**, выход 51%, т. пл. 180—182°. К р-ру 0,95 *г* **III** в диоксане прибавляют хлорангидрид **XV** (из 1,6 *г* **XV** и 1,17 *г* PCl_5), нагревают 7,5 часа при 60—65° и через 12 час. отфильтровывают **IX**, выход 39%, т. пл. 219—221° (из сп. с небольшим кол-вом этилацетата). Аналогично за 4 часа получают **XII**, выход 51%, т. пл. 214—214,5° (из сп.). К 0,94 *г* **III** в диоксане прибавляют хлоргидрат оксазолона **XVI** в 30 *мл* $CHCl_3$ (из 1,4 *г* **XVI** и 1,17 *г* PCl_5) и нагревают 8 час. при 55—60°. Через 12 час. отфильтровывают **X**, выход 49%, т. пл. 222,5—223,5° (из лед. CH_3COOH). В аналогичных условиях получают **XIII** в виде студенистой массы, выход 20%, т. пл. 205—206° (высаживают водой из лед. CH_3COOH). К 0,8 *г* **III** в диоксане приливают хлоргидрат оксазолона **XVII** в 90 *мл* $CHCl_3$ (из 1,36 *г* **XVII** и 1,17 *г* PCl_5) и нагревают 1 час при 65—70°. Через 12 час. (~20°) отфильтровывают **XI**, выход 40%, т. пл. 215—216° (из водн. сп.). В аналогичных условиях получают **XIV** в виде геля, для уменьшения растворимости которого прибавляют петр. эфир, выход 35%, т. пл. 224—226° (из CH_3COOH). Сообщение I см. РЖХим, 1957, 34542. С. Аваева

51422. Окислительное отщепление фенилгидразидной группы от фенилгидразидов карбаллилокси-α-аминокислот и карбаллилоксидипептидов. Милн, Халвер, Хо Дон Со, Мейсон (The oxidative cleavage of phenylhydrazide groups from carboallyloxy-α-amino acid phenylhydrazides and carboallyloxydipeptide phenylhydrazides. Milne H. Rayard, Halver John E., Ho Don So, Mason Michael S.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 3, 637—639 (англ.)

Изучено отщепление фенилгидразидной группы от фенилгидразидов (ФГ) карбаллилокси-α-аминокислот под действием окислителей. Лучшие результаты получают при действии $KMnO_4$, $Cu(CH_3COO)_2$ и $FeCl_3$, однако последние два в-ва предпочтительней, так как они не окисляют аллильную группу. Ниже перечисляются ФГ, % N_2, выделившийся при действии $Cu(CH_3COO)_2$ или $FeCl_3$ (25 *мл* 0,01 *M* р-ра ФГ в метилцеллосольве и 15 *мл* 1 н. р-ра окислителя, 96—97°): ФГ карбаллилоксиглицина, 94,8, 99,2; ФГ карбаллилокси-L-аланина (**I**), 96,3, 99,5; ФГ карбаллилокси-L-фенилаланина (**II**), 97,1, 100,8; ФГ карбаллилокси-L-лейцина (**III**), 96,0, 99,4; ФГ N, N-дикарбаллилокси-L-лизина (**IV**), 95,8, 99,6; ФГ O, N-дикарбаллилокси-L-тирозина (**V**), 96,1, 100,2. Разработанный метод использован при энзиматич. синтезе L-лейцил-L-лейцина (**VI**). Исходные ФГ получены р-цией соответствующей карбаллилоксиаминокислоты (КА) с фенилгидразином в присутствии папаина и хлоргидрата цистеина при 40°. Ниже перечисляются ФГ, выход в %, т. пл. в °С, $[\alpha]^{22}D$: **I**, 28,8 (из DL-КА), 115—116, —60,3° (*c* 3; хлф.); **II**, 37 (из DL-КА), 163—164, —26,5° (*c* 1; хлф); **V**, 94 (из L-КА), 162—163, —8,5° (*c* 1; хлф.); N-карбопропилокси-L-тирозин, 75, 185—186, —3,4° (*c* 1; сп.). К р-ру 2,62 *г* **III** в 100 *мл* метилцеллосольва при 96—97° прибавляют 100 *мл* р-ра, 16,2 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 1 н. HCl и нагревают ~14 мин. до прекращения выделения N_2. Р-р охлаждают, разбавляют водой и экстрагируют в экстракторе C_6H_6. Р-р в C_6H_6 упаривают, промывают водой и выделяют карбаллилокси-L-лейцин, выход 85%, $[\alpha]^{22}D$ —14,6° (*c* 3,7; хлф.). Аналогично получены соответствующие КА из **IV**, выход 86%, $[\alpha]^{22}D$—8,2 (*c* 12; 11% конц. HCl + 89% метилцеллосольва), и из **V** (0,44 *г*), выход 0,32 *г*, т. пл. 105° (из 50%-ного сп.), $[\alpha]^{22}D$ +28,9° (*c* 3; хлф.). ФГ карбаллилокси-L-лейцина (6,8 *г*) гидрированием над PtO_2 (2 *ат*) превращен в ФГ хлоргидрата-L-лейцина (**VII**), выход 4,35 *г*. К р-ру 4,35 *г* **VII**, 5 *г* карбаллилокси-L-лейцина и 2 *г* хлоргидрата цистеина в 300 *мл* 3*M* ацетатного буфера при pH 4,7 прибавляют 3 *г* папаина и выдерживают 55 час. при 40°, выпадает ФГ N-карбаллилокси-L-лейцил-L-лейцина (**VIII**), выход 63,5%, т. пл. 185—186° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —91,0° (*c* 0,86; хлф.). К р-ру 2,04 *г* **VIII** в 30 *мл* спирта прибавляют при 35° 15 *г* $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в 25 *мл* воды. Р-р перемешивают до прекращения выделения N_2, подщелачивают и фильтруют. Фильтрат подкисляют и экстрагируют эфиром. Прибавлением лигроина выделяют карбаллилокси-L-лейцил-L-лейцин, выход 43%, т. пл. 113—114°, $[\alpha]^{22}D$ —25,1° (*c* 2; хлф.), гидрированием которого с PtO_2 в спирте + конц. HCl получают **VI**, выход 42%, т. пл. 259—261° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ —13,5° (*c* 1,2; 1 н. NaOH). С. Аваева

51423. Разделение аминокислот, дипептидов и трипептидов путем вакуум-сублимации N-трифторацетилированных эфиров. N-трифторацетилированные аминокислоты. Сообщение VII. Вейганд, Гейгер, Своденк (Trennung von Aminosäuren, Dipeptiden und Tripeptiden durch Vacuumsublimation der N-trifluoracetylierten Ester. N-triffuoracetylierte-Aminosäuren. VII Mitteilung. Weygand F., Geiger H., Swodenk W.), Angew. Chem., 1956, 68, № 8, 307 (нем.)

N-трифторацетилпроизводные аминокислот, эфиров аминокислот, дипептидов, их эфиров некоторых трипептидов могут быть очищены путем возгонки в вакууме. Метод возгонки предложен также для разделения смесей аминокислот и простейших пептидов. Авторы предполагают применить метод сублимации для синтеза ди- и трипептидов. Приведены т-ры сублимации при давл. 0,02—0,06 *мм* для следующих соединений (в скобках указаны т-ры сублимации трифторацетиламинокислоты (или пептида) и ее эфира): глицин (60—65; этиловый эф., 30), аланин (60—65; —), валин (70—80; метиловый эф. 35—40), пролин (70—75; метиловый эф., 37—40), метионин (75—90; метиловый эф., 35—40), фенилаланин (80—90; метиловый эф., 40), тирозин (135—145; диметиловый эф , 75—80), триптофан (140; метиловый эф., 65—80), этиловый эфир L-глутаминовой к-ты (80—95; этиловый, метиловый диэфиры, 45—60), лизин

(110—120; метиловый эф., 70—80) глицилглицин (150, метиловый эф., 95—100, этиловый эф., 95—100), изолейцилглицин (150; —), аланилаланин (150; этиловый эф., 95—100), глициладанин (—; этиловый эф., 90—100), фенилаланилглицин (—; этиловый эф., 95—100), фенилаланилаланин (—; этиловый эф., 100—110), валилаланин (—; этиловый эф., 100—110), диглицилглицин (—; этиловый эф., 160—165), глицилаланилглицин (—; этиловый эф., 150), глицилвалилаланин (—; этиловый эф., 160—165), S-бензилцистеин (100; метиловый эф., 46—60); анилид аланина (85—90; —), анилид валина (90; —). Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 15524.

Е. Чаман

51424. Получение D и L-глицил-β-2-тиенилаланина. **Данн** (Preparation of *d* and *l* forms of glycyl-β-2-thienylalanine. Dunn Floyd W.), J. Organ. Chem., 1956, **21**, № 12, 1525—1526 (англ.)

Ферментативным разделением глицил-β-2-тиенил-D, аланина получены L-(**Iа**) и D-(**Iб**) изомеры. Для *Escherichia Coli* 9723 токсичен только **Iа**. В вероналовом буфере при pH 7,5 9 *г* карбобензокси **I** обрабатывают карбоксипептидазой до полного гидролиза **Iа.** Подкисленный р-р экстрагируют эфиром, остаток после испарения эфира (3,6 *г*) обрабатывают PH_4J в лед. CH_3COOH, выход **Iб** 1,4 *г*, т. пл. 245—247° (из H_2O), $[\alpha]^{25}D$ —40,1° (20 *мг* в 2 *мл* H_2O). Водн. маточный р-р упаривают досуха в вакууме, остаток эктрагируют теплым абс. C_2H_5OH, фильтруют и нейтрализуют конц. NH_4OH; выпадает β-2-тиенил-L-аланин (**II**), выход 1,6 *г*, т. пл. 255—256°, $[\alpha]^{25}D$ —31,7° (20 *мг* в 2 *мл* H_2O). Обработкой 1,6 *г* **II** эквивалентным кол-вом хлорацетилхлорида при 5° в присутствии 2 *экв* 1 *М* р-ра NaOH получают 1,5 *г* хлорацетил-β-2-тиенил- -аланина (**III**), т. пл. 124°, $[\alpha]^{25}D$ +46,6° (20 *мг* в 2 *мл* абс. C_2H_5OH). 0,7 *г* **III** и 20 *мл* конц. NH_4OH оставляют на ~12 час. при 20° и удаляют р-ритель; выход **Iа** 0,6 *г*, т. пл. 245—248° (из $C_2H_5OH + H_2O$), $[\alpha]^{25}D$ +40,0° (20 *мг* в 2 *мл* H_2O).

Р. Костяновский

51425. Изучение синтеза лизинвазопрессина. **Бартлетт, Йель, Роске, Стедман, Стюарт, Иорд, Виньо** (Studies on the synthesis of lysine-vasopressin. Bartlett M., Frederick, Jöhl Albert, Roeske Roger, Stedman R. J., Stewart F. H. C., Ward Darrell N., Vigneaud Vincent du), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 12, 2905—2906 (англ.)

Описан синтез лизинвазопрессина (**I**), аналогичный по биологич. активности природному. **I** получен из S-бензил- N -тозил-L-цистеил-L-тиролил- L -фенилаланил-L-глутамил-L-аспарагил-S-бензил-L-цистеил-L-пролил- Σ-тозил-L-лизилглицинамида (**II**) отщеплением S-бензильных и N-тозильных групп восстановлением Na в жидком NH_3 и окислением пептида в дисульфид воздухом в водн. р-ре при pH 6,4. Для очистки применяли противоточный метод в *втор*-бутиловом спирте и р-ре 0,08 *М* *n*-толуолсульфокислоты и электрофорез. Необходимые для синтеза пептиды S-бензил-N-тозил-L-цистеил-L-тирозил-L-фенилаланил-L- глутамил-L-аспарагин (**III**) и S-бензил-L-цистеил-L-пролил-ε-тозил-L-лизилглицинамид (**IV**) были синтезированы следующим образом: L-фенилаланил-L-глутамил-L-аспарагин (РЖХим, 1955, 55246) через смешанный ангидрид с изобутилхлоругольным эфиром был конденсирован с S-бензил-N-тозил-L-цистеил-L-тирозином с образованием **III**. Выход **III** 55%, т. пл. 203—204°, $[\alpha]^{21}D$ + 4,4° (*c* 2,08; диметилформамид). **IV** был получен N, N'-дициклогексилкарбодиимидным методом из этилового эфира L-пролил-Σ-тозил-L-лизилглицина (т. пл. 81—84°) и S-бензил-N-карбобензокси-L-цистеина с последующим амидированием аммиаком в спирте. Т. пл. **IV** 101—104°, $[\alpha]^{21}D$—29,3° (*c* 1; $CHCl_3$). Карбобензоксигруппа затем удалена HBr в CH_3COOH. Конденсация **III** и **IV** с образованием **II** была осуществл на N, N'-дициклогексилкарбодиимидным методом с выходом 39%, т. пл. **II** 226—230°, $[\alpha]^{18}D$ —23,0° (*c* 2,11; диметилформамид). Е. Чаман

51426. Пульхерримин. Синтез 1,4-диокси-2,5-дикетопиперазинов. **Кук, Слейтер** (Pulcherimin: A sunthesis of 1 : 4-dihydroxy-2 : 5-dioxopiperazines. Cook A. H., Slater C. A.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4130—4133 (англ.)

В связи с исследованием пигмента пульхерримина, действием NH_2OH на N-(α-бромгексаноильное)-(**I**) или N-хлорацетильное-(**II**) производные метилового эфира (МЭ) α-гидроксиламинокапроновой к-ты (**III** к-та), или на N-(α-бром-γ-метилвалероильное)-(**IV**) или N-хлорацетильное-(**V**) производные МЭ α-гидроксиламино-γ-метилвалериановой к-ты (**VI** к-та) синтезированы соответственно 2,5-дибутил-(**VIIа**), 2-бутил-(**VIIб**), 2,5-диизобутил-(**VIIв**) и 2-изобутил-(**VIIг**)-1,4-диокси-3,6-дикетопиперазины, строение которых подтверждено цветными р-циями и восстановлением **VIIа** и **б** Zn и CH_3COOH в 2,5-дибутил-(**VIII**, т. пл. 169°) и 2,5-диизобутил-(**IX**)-3,6-дикетопиперазины. **III** и **VI**, а также α-гидроксиламиноизовалериановая к-та (**X**) получены взаимодействием α-бромпроизводных капроновой, γ-метилвалериановой или изовалериановой (**XI**) к-т с метанольным р-ром NH_2OH. **III**, **VI** и **X** имеют свойства слабых к-т, являются сильными восстановителями, окисляются щел. р-ром $KMnO_4$ в валериановый, изовалериановый и масляный альдегиды и восстанавливаются Zn-пылью и CH_3COOH в соответствующие аминокислоты и **VIII**, **IX** или 2,5-изопропил-3,6-дикетопиперазин, т. пл. 268° (из воды). *n*-нитробензиловый, *n*-бром- или *n*-фенилфенациловые эфиры **III** и **VI** не удалось получить обычными методами, но МЭ **III** и **VI**, *н*-бутиловый (а) и этиловый (б) эфиры получены; CH_2N_2 энергично реагирует в эфирном р-ре с **VI**, образуя МЭ α-(N-окси-N-метиламино)-γ-метилвалериановой к-ты, т. кип. 104°/6 *мм*. **VIIб** и **г** метилируются эфирным р-ром CH_2N_2 (20°, 14—16 час.) в 3-*н*-бутил-(т. пл. 98° (из циклогексана)) и 3-изобутил- (т. пл. 115°)-1,4-диметокси-2,5-дикетопиперазины; р-р 0,05 *г* **VIIв** в 0,1 *л* спирта с эфирным р-ром CH_2N_2 в аналогичных условиях метилирован в 2,5-диизобутил-1,4-диметокси-3,6-дикетопиперазин, выход 0,02 *г*, т. пл. 130°. При р-ции **I** с NH_3 получается 2,5-ди-*н*-бутил-3,6-дикето-1-оксипиперазин (**XII**). **VIIв** отличается от природной пульхерриминовой к-ты, поэтому строение, предложенное ранее для этого в-ва (см. РЖХимБх, 1957, 3731), должно быть пересмотрено. К 27,6 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 0,2 *л* CH_3OH добавляют при охлаждении CH_3ONa (из 9,2 *г* Na и 0,1 *л* CH_3OH), отделяют NaCl, фильтрат вливают в нейтрализованный CH_3ONa в CH_3OH р-р 40 *г* **XI**, кипятят 12—14 час., отгоняют р-ритель, остаток смешивают с водой и отделяют **X**, выход 10%, т. пл. 204° (разл.). Аналогично получают **III**, выход 46%, т. пл. 161—162° (разл.; из сп.); МЭ, т. пл. 55° (из петр. эф.); ацетильное производное МЭ, т. кип. 104°/1,5 *мм*; **IIIа**, т. кип. 110—120°/0,1 *мм*, **IIIб**, т. кип. 90—95°/0,2 *мм*, и **VI**, выход 44%, т. пл. 155° (разл., из сп.), МЭ, т. пл. 51° (из петр. эф.), **VIа**, т. пл. 60° (из сп.), **VIб**, т. кип. 90—95/0,2 *мм*. 1 *г* МЭ **III** в 10 *мл* $CHCl_3$ и 0,5 *мл* C_6H_5COCl оставляют на 30 мин., р-р встряхивают последовательно с р-ром $NaHCO_3$, разб. HCl и водой, отгоняют $CHCl_3$ и получают N-бензоильное производное МЭ **III**, выход 0,4 *г*, т. пл. 76° (из петр. эф.-бзл.) (10 : 1); аналогично получают **I**, т. кип. 125—130°/0,01 *мм*, **II**, т. пл. 55° (из петр. эф.), **IV**, т. кип. 135—140°/10^{-3} *мм*, и **V**, т. пл. 81°. 1 *г* **I**, **II**, **IV** или **V** оставляют на ночь с избытком р-ра NH_2OH в CH_3OH, отгоняют р-ритель и получают **VIIа**, т. пл. 232—233° (разл., из этилацетата), **VIIб**, выход 0,18 *г*, т. пл. 214° (разл., из этилацетата), **VIIв**, т. пл. 253° (разл., из сп.), или **VIIг**, т. пл. 235—236° (разл., из сп.). 0,4 *г* **I** и 15 *мл* насыщ. спирт. р-ра NH_3 остав-

ляют на 48 час., разбавляют водой и получают **XII**, выход 0,2 *г*, т. пл. 187—190° (разл., из этилацетата).

Д. Витковский

51427. Эфиры аденозина с органическими и минеральными кислотами. Хубер (Ester des Adenosins mit organischen und anorganischen Säuren. Huber Gerhard), Chem. Ber., 1956, **89**, № 12, 2853—2862 (нем.)

Ацилированием аденозина (**I**) избытком ангидрида или хлорангидрида органич. или минер. к-ты получены аденозинтриэфиры; иногда при этом ацилируется аминная группа. Аденозиндиэфиры выделены при ацилировании **I** высокомолекулярными к-тами. Аналогично, из 2′,3′-изопропилиденаденозина (**II**), с последующим удалением изопропилиденовой группы, получены аденозин-5′-моноэфиры. Колич. омыление эфиров проводилось кипячением (1 час) с 0,1 н. спирт. р-ром KOH; избыток щелочи оттитровывался 0,1 н. HCl (фенолфталеин). Приведены значения R_f для восходящей хроматограммы (*н*-C_4H_9OH, насыщ. водой). **II** получен по Баддили (Baddiley J., J. Chem. Soc., 1951, 1348), R_f — 0,60, и 2′,3′ — изопропилиденаденозин-5′-ацетат, R_f — 0,70, и аденозин-5′-ацетат (**III**), R_f 0,23, получены по ранее известному методу (Brown D. M. и др., J. Chem. Soc., 1950, 3299). 5 *г* **II** в 100 *мл* абс. пиридина (**IV**) оставляют на 2 дня при 37° с 30 *мл* $(CH_3CO)_2O$, добавляют 50 *мл* абс. C_2H_5OH, упаривают в вакууме, сироп растворяют в $CHCl_3$, добавляют петр. эфир и выделяют 2′,3′-изопропилиденаденозин-N(6), 5′-диацетат, выход 6,3 *г*, т. пл. 113—114° (из 50%-ного C_2H_5OH), R_f 0,85. При омылении щелочью образуется **II**; при нагревании с 10%-ной CH_3COOH образуется **III**. Аналогично из 5 *г* **II** и 20 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$ в 125 *мл* **IV** (16 час., 20°) получают 5 *г* 2′,3′-изопропилиденаденозин-5′-пропионата (**V**), R_f 0,75. 5 *г* **V** нагревают (1,5 часа, 100°) со 100 *мл* 10%-ной CH_3COOH и упаривают, выход аденозин-5′-пропионата 3,5 *г*, т. пл. 170—172° (из воды и затем из CH_3OH), R_f 0,44. Из 5 *г* **II** и 3,5 *мл* бутирилхлорида в 100 *мл* **IV** (2 дня, 37°) получают 8 *г* 2′3′-изопропилиденаденозин-N_6 (6), 5′-дибутирата (**VI**) (сироп), R_f 0,90. 8 *г* **VI** нагревают 3 часа с 200 *мл* 40%-ной CH_3COOH и упаривают, выход аденозин-5′-бутирата 3,2 *г*, т. пл. 97—98° (из воды), R_f 0,48. Аналогично получают: 2′,3′-изопропилиденадензин-5′-*п*-нитробензоат, R_f 0,80, аденозин-5′-*п*-нитробензоат (изопропилиденовую группу снимают 10%-ной HCOOH, 3 часа, 100°), R_f 0,30; 2′,3′-изопропилиденаденозин-5′-никотинат, т. пл. 182—183° (из абс. C_2H_5OH), R_f 0,65; аденозин-5′-никотинат, т. пл. 157—158° (из воды), R_f 0,30; 2′,3′-изопропилиденаденозин-5′-изоникотинат, т. пл. 179—181° (из C_2H_5OH), R_f 0,60; аденозин-5′-изоникотинат, R_f 0,26. Из **II** и ангидридов к-т получают 2′,3′-изопропилиденаденозин-5′-сукцинат, R_f 0,15, аденозин-5′-сукцинат (изопропилиденовую группу снимают 10%-ной CH_3COOH, 1,5 часа, 100°), т. пл. 172—174° (из абс. C_2H_5OH), R_f 0,40 (60%-ный C_3H_7OH), 2′,3′-изопропилиденаденозин-5′-фталат (1 час, 100°), т. пл. 163—165° (из абс. C_2H_5OH), R_f 0,15. Аденозин, 2′,3′,5′-триацетат получен по Бредереку (Bredereck H., Ber., 1947, **80**, 401), R_f 0,67. 5 *г* **I** и 7,5 *мл* $(CH_3CH_2CO)_2O$ в 70 *мл* **VI** оставляют на 2 дня при 37°, упаривают, добавляют $CHCl_3$, промывают и упаривают. Остаток растворяют в CH_3OH и высаживают водой. Выход аденозин-2′,3′,5′-трипропионата 3 *г*, сироп, R 0,72. Ацилированием **I** избытком хлорангидрида к-ты в **IV** (2 дня, 37°) получают эфиры **I**: дибутират, трилауринат, дипальмитат, дистеорат, диолеат, трибензоат, т. пл. 100—104° (переосаждение из C_6H_6 бзн.), три-*п*-нитробензоат (16 час., 20°), т. пл. 220° (разл.; переосаждение из CH_3COCH_3 водой), три-*п*-аминобензоат, т. пл. 200° (переосаждение из р-ра в HCl р-ром NaOH), триникотинат, т. пл. 95° переосаждение из $CHCl_3$ петр. эф.), триизоникотинат, R_f 0,70, дифталат (2 дня при 37° и 1 час при 100°), т. пл. 132—134° (из абс. C_2H_5OH). К суспензии 5 *г* **I** в 50 *мл* **IV** при —10° медленно добавляют 4,5 *мл* $HOSO_2Cl$ (**VII**) в 15 *мл* сухого $CHCl_3$, оставляют на 30 мин. при 20° и 1 час при 100°, отгоняют **IV** (в вакууме), остаток растворяют в 250 *мл* воды, встряхивают с 24 *г* PbO (4 часа), фильтруют, добавляют насыщ. при нагревании р-р 15 *г* Ag_2SO_4; к фильтрату добавляют избыток сухого $BaCO_3$ и пропускают до насыщения H_2S. В фильтрат пропускают CO_2, упаривают в вакууме, к остатку в небольшом кол-ве воды добавляют при перемешивании медленно 150 *мл* C_2H_5OH, оставляют на несколько часов (0°), фильтруют, промывают абс. C_2H_5OH, выделяют 12 *г* Ва-соли аденозинтрисульфата, R_f 0,22 (60%-ный р-р C_3H_7OH). Аналогично, из 6 *г* **II** и 7,6 *мл* **VII** в 60 *мл* **IV** (15 мин., 50°) с последующим гидролизом 10%-ной CH_3COOH (90 мин., 100°) получают 8 *г* аденозин-5′-моносульфата-Ва, R_f 0,52 (60%-ный C_3H_7OH). 10 *г* **I** в 100 *мл* абс. $CHCl_3$ и 100 *мл* дымящей HNO_3 оставляют на 30 мин. при 0°, добавляют лед; водн. слой нейтрализуют 40%-ным р-ром NaOH, выход аденозиндинитрата (**VIII**) 11,5 *г*, т. пл. 123° (из водн. диоксана). При хроматографировании, кроме **VIII** (R_f 0,83), проявляется пятно инозиндинитрата (**IX**) (R_f 0,70). **IX** получают аналогично из инозина, т. пл. 190—196° (разл.; из водн. диоксана).

З. Шабарова

51428. Синтез 5-оксиметилцитозина-(2-C[14]). Вейганд, Свобода (Synthese von 5-Hydroxymethylcytosin-(2-C[14]). Weygand Friedrich, Swoboda Otto Paul), Z. Naturforsch., 1956, **11b**, № 7, 369—370 (нем.)

Описан метод синтеза 5-оксиметилцитозина-(2-C[14]) (**I**) (РЖХим, 1954, 25257; 1955, 43149) путем конденсации C^{14}-мочевины (**II**) с ортомуравьиным эфиром (**III**) и циануксусным эфиром (**IV**), последующей циклизации получающегося уреидометиленциануксусного эфира (**V**) этилатом натрия в 5-карбэтоксицитозин-(2-C[14]) (**VI**) и восстановлении с $LiAlH_4$. Описан также синтез 4-аминоурацила-(2-C[14]) (**VII**). 5 ммолей **II**, (активность 1 *мкюри/ммоль*) 5,6 ммоля **III** и 610 *мг* **IV** нагревают при 110—120°, 8 час., разбавляют 1,8 *мл* абс. спирта и оставляют на ~12 час. при ~0°. Выход **V** 67%. 614,8 *мг* **V** смешивают с р-ром 152 *мг* Na в 3,1 *мл* абс. спирта, помещают в баню при 110°, через 10 мин. добавляют 1 *мл* абс. спирта и нагревают 30 мин. После охлаждения осадок отфильтровывают, растворяют в 16 *мл* воды и подкисляют 0,24 *мл* лед. CH_3COOH. Выход **VI** 71%. В р-р 500 *мг* $LiAlH_4$ в 36 *мл* абс. тетрагидрофурана вносят в течение 20 мин. 440 *мг* **VI**, нагревают 2,5 часа при 50°, охлаждают, добавляют 4 *мл* этилацетата и через 2 часа 1,7 *мл* воды, осадок отделяют, промывают эфиром и экстрагируют водой (12×10), р-р обрабатывают 2 н. H_2SO_4 до pH 7 (стеклянный электрод), фильтруют и упаривают в вакууме до 30 *мл*. Через 24 часа **I** отфильтровывают. Маточный р-р подвергают дважды повторной обработке к-той и упариванию. Выход **I** 62% на стадии восстановления, общий выход 28%, считая на **II**. Для синтеза **VII** 36 *мг* **II**, 27,6 *мг* Na в 0,7 *мл* спирта и 68 *мг* **IV** кипятят 20 мин., добавляют 0,5 *мл* абс. спирта, кипятят еще 25 мин. и упаривают в токе N_2. Остаток растворяют в 1,2 *мл* воды и осаждают **VII** 0,12 *мл* лед. CH_3COOH. Выход **VII** 55,5%. Приведены значения R в смеси *н*-бутанол-вода (86 : 14) и этанол-*н*-бутанол-

вода-2 н. NH_3 (50 : 15 : 25 : 10) для **I** (0,055; 0,54), **II** (0,17; 0,6), **VI**, (0,3; 0,77) и **VII** (0,11; 0,45). Е. Чаман

51429. Гидрогенолиз β-L-метиларабопиранозида до 3,4-диокситетрагидро-2-пирана. Бауэр, Штюц (Hydrogenolysis of methyl β-L-arabopyranoside to 3,4-dihydroxytetrahydro-2-pyrans. Bauer H. F., Stuetz D. E.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, **78**, № 16, 4097—4099 (англ.)

При гидрогенолизе β-L метиларабопиранозида (I) в диоксане над хромитом меди (в автоклаве, начальное давление H_2 170 *ат*, 240°, 6 час.) образуется смесь оптически не активных *цис-* и *транс*-формы 3,4-диокситетрагидро-2-пирана, идентифицированных в виде ди-*n*-толуолсульфоновых производных. В качестве побочных продуктов идентифицированы 5-метоксипроизводные 1,2-, 2,3- и 3,4-пентандиолов. Примесь редуцирующих сахаров к исходному I приводит к разложению катализатора. А. Юркевич

51430. Синтез и свойства 1,1'-диглицеромонофосфорной кислоты. Стокс, Ванденриссе (Synthesis and properties of 1-1' diglyceromonophosphoric acid. Stockx J., Vandendriessche L.), Bull. Soc. chim. belges, 1956, **65**, № 11—12, 919—927 (англ.; рез. франц.)

Улучшены условия синтеза Ва-соли 1,1'-диглицеромонофосфорной к-ты (I) из 1,2-изопропилиденглицерина и $POCl_3$ (Fischer E., Pfähler E., Chem. Ber., 1920, **53**, 1618). При окислении $NaJO_4$ I дает Ва-соль ди-(гликольальдегид)-фосфорной к-ты. При гидролизе 1 н. H_2SO_4 (85—90°, 2 часа) как **I**, так и ее 1,2'- и 2,2'-изомеры образуют 1 моль глицерина и 1 моль смеси 1-моноглицеринофосфорной к-ты (90%) и ее 2-изомера (10%); их можно количественно отделить от I и ее изомеров на анионитах. В. Некрасов

51431. О химическом строении дикарбоновых флеимиколевых кислот. Клермонте, Ледерер (Sur la structure chimique des acids phleimycoliques dicarboxyliques. Clermonté Raymonde, Lederer Edgar), C. r. Acad. sci., 1956, **242**, № 21, 2600—2603 (франц.)

Омылением восков *M. phlei* получена к-та (HOOC)-(CO)RCHOHCHR'COOH (I), где $R = C_{41}H_{82} \pm 3CH_2$, $R' = C_{20}H_{41}$ или $C_{22}H_{45}$, очищ. хроматографированием на Al_2O_3 с вымыванием эфиром + 1% CH_3COOH, т. пл. 55°, [α]D +6° ($CHCl_3$). **I** является смесью двух к-т среднего состава $C_{68}H_{132}O_6 \pm 3CH_2$, содержащих 2 COOH, 1 OH (в β-положении к COOH) и 1 CO, и различающихся длиной боковой цепи в α-положении. Производные **I**: диметиловый эфир (**II**), т. пл. 45—47°; его моноацетат, т. пл. 31°. Дегидратацией **II** получен моноангидромиколевый диэфир $C_{70}H_{34}O_5$ (**III**), т. пл. 38—40°; окислением **II** (CrO_3) — диметиловый эфир дикетокислоты $C_{70}H_{134}O_6$ (**IV**), т. пл. 42—43°, а частичным омылением **IV** — дикетомонокислоту, метиловый эфир $C_{68}H_{132}O_6$, т. пл. 70—72°. При действии на **I** NH_2OH образуется оксим ангидродикарбоновой к-ты $C_{68}H_{131}O_6N$ (**V**), т. пл. 38—40°. Восстановлением **II** $LiAlH_4$ получен тетрол $C_{68}H_{138}O_4$, т. пл. 54°. Радикал R имеет лишь одно разветвление. Пиролизом **II** с последующим омылением получена смесь 60% н. докозановой и 40% н. тетракозановой к-т. Приведены данные УФ-спектров **III** и **IV** и ИК-спектра **V**. Предыдущее сообщение см. РЖХимБх, 1957, 8412. В. Некрасов

51432. Микоцерановая кислота. Часть II. Маркс, Полгар (Mycoceranic acid. Part II. Marks G. S., Polgar N.), J. Chem. Soc., 1955, Nov., 3851—3857 (англ.)

Для сравнения с кетонами (К), полученными (ср. часть I, РЖХимБх, 1957, 14271) при ступенчатом расщеплении микоцерановой к-ты (I), синтезирован ряд К, в том числе D-(+)-4-метилгексакозанон-2 (II), однако идентифицировать их с К не удалось. По-видимому, **I** является 2(D)-4(D)-6(D)-триметилоктакозановой к-той; изучались пути ее синтеза. Получена 2,4,6(D), триметилоктакозановая к-та (**III**), очевидно, смесь изомеров. Приводятся т. пл. в °С (из сп.) К, полученных конденсацией RCOCl с CH_3ZnJ в толуоле и их семикарбазонов (СК): докозанон-2, 64—65, СК, 128—129; трикозанон-2, 66—67, СК, 129,5—130,5; тетракозанон-2, 67—68, СК, 131—131,5. Неполный метиловый эфир L(+)-3-метилглутаровой к-ты (**IV**) превращен через Na-соль в Ag-соль; бромированием последней в CCl_4 получен (−)-метиловый эфир -4-бром-3-метилбутановой к-ты (**V**), выход 60%; т. кип. 94—96°/20 *мм*, $[\alpha]^{17,5}D$ −2,54° (без р-рителя), $n^{19}D$ 1,4602. Кипячением с NaJ в ацетоне **V** переведен в J-эфир (**VI**). Из 9 *г* **VI** и 13,6 *г* метилового эфира 3-оксодокозановой к-ты кипячением в $CH_3COC_3H_7$ с 30 *г* K_2CO_3 (20 час.) с последующим гидролизом и кетонным расщеплением продукта р-ции (34,6 *г* NaOH в смеси 44 *мл* C_6H_6 + 34, 6 *мл* воды + 520 *мл* CH_3OH, 50°, 20 час.) получена D (+)-3-метил-6-оксопентакозановая к-та (**VII**), выход 50%, т. пл. 74,5—75,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ +4,65° (*c* 7,95; хлф.). При восстановлении **VII** в спирте по Клеммен-сену с последующим омылением эфира получена D(+)-3-метилпентакозановая к-та (**VIII**), выход 83%, т. пл. 67—68,5° (из петр. эф.), $[\alpha]^{17}D$ +3,76° (*c* 4,52; хлф.). Из 1,8 *г* **VIII** + $SOCl_2$ получен хлорангидрид, который с CH_3ZnJ дал **II**, выход 0,7 *г*, т. пл. 52,5—53,5° (из сп.), $[\alpha]^{22}D$ +4,9° (*c* 6,31; хлф.); СК, т. пл. 101—102° (из сп.). При кипячении **V** с CH_3ONa в CH_3OH образуется в-во $C_6H_{10}O_2$, т. кип. 62°/85 *мм*, $[\alpha]^{17}D$ −85,4° (*c* 13,09; эф.), по-видимому, производное циклопропана. Из оптич. неактивного **V** действием CH_3COOK в лед. CH_3COOH (кипячение, 12 час.) получен метиловый эфир 4-ацетокси-3-метилбутановой к-ты, выход 58%, т. кип. 112—113°/20 *мм*, $n^{18}D$ 1,4266. При кипячении (14 час.) оптич. неактивного **VI** с фенолом + K_2CO_3 в $CH_3COC_3H_7$ образуется метиловый эфир 3-метил-4-феноксибутановой к-ты, выход 17% (в ацетоне выход 21%), т. кип. 146°/16 *мм*, при гидролизе 20%-ным р-ром NaOH дает 3-метил-4-феноксибутановую к-ту (**IX**), т. кип. 180°/20 *мм*. Бромированием Ag-соли **IX** в CCl_4 получено в-во $C_{11}H_{13}O_3Br$, т. пл. 79,5—80° (из петр. эф.). Из хлорангидрида **IV** и CH_3ZnJ образуется (−)-метиловый эфир 3-метил-5-оксогексановой к-ты (**X**), выход 65%, т. кип. 99°/13 *мм*, $[\alpha]^{16}D$ −1,1° (*c* 35,6; эф.), $n^{17}D$ 1, 4290. Восстановлением **X** (как **VII**) получена (+)-3-метилгексановая к-та, т. кип. 170° (баня)/80 *мм*, $[\alpha]^{18}D$ +11,05° (*c* 6,69; бзл.), $n^{18}D$ 1,4308. При бромировании Ag-соли **VIII** образуется D-1-бром-2-метилтетракозан (**XI**), т. пл. 40—41° (из ацетона). Взаимодействием 2 *г* **XI** с Na-производным этилового эфира метилмалоновой к-ты (Na-ММЭ) в спирте (кипячение, 10 час.) с последующим гидролизом и декарбоксилированием получена 2,4(D)-диметилгексакозановая к-та (**XII**), выход 0,8 *г*, т. пл. 54—55° (из петр. эф.), оптически не активна, *n*-бромфенациловый эфир (БФЭ), т. пл. 67—73° (из сп.). Действием $LiAlH_4$ в эфире 1 *г* **XII** превращен в 2,4(D)-диметилгексакозанол-1 (**XIII**), выход 0,82 *г*, т. пл. 52—55°, т. кип. 215° (баня)/0,01 *мм*. Из **XIII** нагреванием с J + P (180°, 3 часа) получен йодид, т. кип. 210—225° (баня)/0,01 *мм*, который при взаимодействии с Na-ММЭ (как **XI**) дал **III**, т. кип. 220—240° (баня)/ /0,01 *мм*, т. пл. 45° (из петр. эф.); БФЭ, т. пл. 62—67°. В. Некрасов

51433. β-Трикетоны. III. Ксантостемон. Берч, Эллиотт (β-Triketones. III. Xanthostemone. Birch A. J., Elliott Patricia), Austral. J. Chem., 1956, **9**, № 2, 238—240 (англ.)

Ксантостемон (I), т. кип. 95—102°/0,8 *мм*, $n^{24}D$ 1,5112, [α]D 0° (*c* 2,37; $CHCl_3$); 2,4-динитрофенилгидразон, т. пл. 239° (из CH_3OH), извлеченный эфиром из продуктов перегонки с паром листьев *Xanthostemon oppo-*

sitifolius, не изменяется при кипячении 2 часа с 10%-ным р-ром NaOH; окисляется NaOBr в к-ту (вероятно, 2,2-диметилглутаконовую), т. пл. 132° (из бзл.-петр. эф.); гидролизуется 50%-ной H_2SO_4 при 100° в изомасляную к-ту, идентифицированную хроматографированием на бумаге, и в 4,4-диметилциклогексен-5-дион-1,3, т. пл. 105,5° (из бзл.-петр. эф.), строение которого подтверждено данными УФ-спектра; при окислении I $KMnO_4$ получена диметилмалоновая к-та, т. пл. 187° (из бзл.-петр. эф.), а при гидрировании в спирте над Pt (из PtO_2) и последующем гидролизе продукта гидрирования 50%-ной H_2SO_4 — β-дикетон, т. пл. 104° (из бзл.-петр. эф.), являющийся, вероятно, 4,4-диметилциклогександионом-1,3. Исходя из описанных превращений, I приписано строение 2-изобутирил-3-окси-4,4-диметилгексадиенона. Д. Витковский

51434. **Изучение производных холина. III. Синтез DL и L-метионилхолина. IV. Синтезы холинового эфира L-2-оксопирролидин-5-карбоновой кислоты и L-глутамилдихолина. Мацукава, Масуда** (Choline誘導體の研究.第3報.DL-およびL-Methionylcholineの合成.第4報 L-GlytamincholinおよびL-2-Oxopyrrolidin-5-炭酸の Cholin ester の合成. 松川泰三,増田克忠), 藥學雜誌 Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1954, 74, № 11, 1174—1176; № 12, 1344—1346 (японск.; рез. англ.)

III. К 15 *г* метионина (I) в 50 *мл* 2 н. NaOH, при размешивании, попеременно добавляют порциями 18 *г* $ClCOOCH_2C_6H_5$ и 60 *мл* 2 н. NaOH, выдержка 3 часа. Избыток $ClCOOCH_2C_6H_5$ отмывают эфиром, водн. слой подкисляют (конго красное) HCl и фильтруют, получают 19,5 *г* DL-$CH_3SCH_2CH_2CH(NHOCOCH_2C_6H_5)COOH$ (II), т. пл. 113° (из 40%-ного сп. или $CHCl_3$). 6 *г* I в 100 *мл* свежеперегнанного CH_3COCl размешивают с 11 *г* PCl_5 (−5°, 2 часа), фильтруют, промывают безводн. петр. эфиром и получают $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2 \cdot HCl)COCl$ (III). III в 200 *мл* безводн. C_6H_6 кипятят с 5 *г* хлорида холина, C_6H_6 декантируют; остаток, обесцвеченный в теплом спирте, с $(CH_3)_2O$ дает 5—6 *г* L-метионилхолина (IV), содержащего следы I и холина; перхлорат, т. пл. 151° (разл.); хлороплатинат, т. пл. 195—197°; или смесь III и небольшой избыток $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ в C_6H_6 размешивают при 0°, кипятят до удаления C_6H_6. К остатку добавляют спирт, удаляют HCl добавкой Ag_2O и кипятят 1 час с CH_3J. Выделенный IV очищают, как описано выше, выход несколько лучше. Или 5 *г* II в 50 *мл* CH_2ClCH_2Cl при 0° обрабатывают 5 *г* PCl_5; фильтруют, удаляют р-ритель и промывают петр. эфиром. Добавляют 2,5 *г* хлорида холина в 20 *мл* диоксана, нагревают (3 часа, 100°), упаривают, промывают C_6H_6 и очищают IV, как обычно. Или $HON(CH_3)_2CH_2CH_2Cl$ и I упаривают досуха, чтобы получить $CH_3SCH_2CH_2CH(NH_2)COON(CH_3)_3CH_2CH_2Cl$; нагревают (5 час., 100°) и очищают IV. 2 *г* I, 1,4 *г* C_6H_5-CH_2Cl и 20 *мл* конц. HCl (к-ты) кипятят 10 час., нейтрализуют NaOH и отфильтровывают S-бензилгомоцистеин, т. пл. 240° (из сп.).

IV. 5 *г* L-2-оксопирролидин-5-карбоновой к-ты (I) и 4 *г* $NaHCO_3$ в воде с 7 *г* $AgNO_3$ в воде дают 4 *г* Ag-соли I (II). 25 *г* $HOCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$ (III) в 60 *мл* C_6H_6 нагревают с 30 *мл* $SOCl_2$. После удаления C_6H_6 и $SOCl_2$ получают 23 *г* $ClCH_2CH_2N(CH_3)_3Cl$ (IV), т. пл. 242° (из сп.). К 4 *г* II и 2,7 *г* IV добавляют 50 *мл* воды. AgCl отфильтровывают. Фильтрат после упаривания в вакууме и безводн. ацетон дают 3,2 *г* холинового эфира I, т. пл. 203°, $[\alpha]^{16}D$ −6,2±0,6°. 26 *г* ангидрида N-карбобензилокси-L-глутаминовой к-ты, 28 *г* IV и 30 *мл* диоксана нагревают (7 час., 117°), затем при размешивании пропускают сухой HCl (газ). Диоксан декантируют, остаток промывают C_6H_6 и экстрагируют 100 *мл* спирта. Добавлением спирт. $MnCl_2$ осаждают L-глутамилдихолин и γ-глутамилхолин в виде комплексной Mn-соли. Осадок растворяют в небольшом кол-ве воды, обрабатывают 60%-ной $HClO_4$ и добавляют спирт для получения $((CH_3)_3NCH_2CH_2OOCCH(NH_3ClO_4)CH_2CH_2COOCH_2CH_2N(CH_3)_3)(ClO_4)_2$, т. пл. 146°, $[\alpha]^{16}D$ 2,4±0,5°. Сообщение II см. РЖХим, 1956, 54602.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 14642, № 22, 15855. K. Kitsuta

51435. **Реакции с азотистоводородной кислотой в сернокислом растворе. Сообщение XVII. Превращение аллоксана в амид оксалуровой кислоты. Каронна, Бруно** (Reazioni con acido azotidrico in soluzione solforica. Nota XVII. Trasformazione della allossana in amide ossalurica. Caronna Gaetano, Bruno Sigfrido), Gazz. chim. ital., 1956, **86**, № 10, 878—882 (итал.)

В продолжение прошлой работы (см. сообщение XVI, РЖХим, 1955, 45873) установлено, что соединения с группировкой —NHCOCONH—, как парабановая к-та, диэтил- и фенилэтилбарбитуровые к-ты, не реагируют с HN_3 в сернокислотном р-ре. В-ва с группировкой —NHCOCOCONH— легко реагируют в HN_3. Аллоксан (I) взаимодействует с 1 молем HN_3 в конц. H_2SO_4 с выделением N_2 и небольших кол-в CO_2, после обработки водой выделяется стехиометрич. кол-во CO_2 и образуется амид оксалуровой к-ты (II). Предложен механизм этой р-ции. К р-ру 2 *г* гидрата I в 15 *мл* конц. H_2SO_4 при 0° прибавляют эквимолярное кол-во NaN_3, выливают на лед, получают 1,4 *г* II, что подтверждается гидролизом II кипячением с конц. NH_4OH с образованием щавелевой к-ты, мочевины и NH_4-соли оксамидной к-ты. Л. Яновская

51436. **Об идентичности родотоксина, андромедотоксина и греянотоксина. I. Такэмото, Нисимото, Мэгури, Катояма** (Rhodotoxin, Andromedotoxin 及びGrayanotoxin I の一致に就いて. 竹本常松, 西本喜重, 廻治雄, 片山和子), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac Soc. Japan, 1955, 75, № 11, 1441—1442 (японск.)

Молекулярные ф-лы, т-ры плавления, величины R_f, $[\alpha]D$ бензоатов этих соединений почти идентичны. Предлагается называть их андромедотоксин.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 6, 4456. K. Kitsuta

51437. **Конфигурация гумулонов. Говард** (The configuration of humulones. Howard G. A.), Chemistry and Industry, 1956, № 50, 1504 (англ.)

Левовращающий гумулон (I) и его природные аналоги образуют со щел. металлами правовращающие соли (см. РЖХим, 1956, 50919; 61368; 1957, 14431). При сравнении I с D-глицериновым альдегидом (II), OH-, алкенил, CO- и енолизирующаяся CO-группы при асимметрич. C-атоме I соответствуют OH-, $HOCH_2$-, H и CHO-группам II. Для I и его аналогов: когумулона, адгумулона и т. д. предложена D-конфигурация. А. Л.

51438. **Синтез цитреорозеина и алоэ-эмодина. Раджагопалан, Сешадри** (Synthesis of citreorosein and aloe-emodin. Rajagopalan T. R., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 6, 418—422 (англ.)

Осуществлен синтез цитреорозеина (I) и алоэ-эмодина (II) исходя соответственно из франгулаэмодина (III) и хризофанола (IV). При кипячении (24 часа) 0,5 *г* триацетата III с 0,4 *г* N-бромсукцинимида и 0,02 *г* C_6H_5COOOH в CCl_4 образуется ω-бромэмодинтриацетат (V), выход 0,35 *г*, т. пл. 232—234° (из этилацетата). 0,2 *г* V кипятили 6 час. с 15 *мл* $(CH_3CO)_2O$ и 0,6 *г* CH_3COOAg, выход тетраацетата I 0,15 *г*; омылением 0,1 *г* его H_2SO_4 в CH_3OH получен I, выход 0,07 *г*. При метилировании 1 *г* III $(CH_3)_2SO_4$ в ацетоне + K_2CO_3 (кипячение 4 часа) получен 2-метил-7-метокси-4,5-диоксиантрахинон (физцион), выход 0,5 *г*; при кипячении (12 час.) 1 *г* его в лед. CH_3COOH + HBr (к-та) образуется III, выход 0,9 *г*. Диацеат IV бромированием

(см. выше) превращен в диацетат ω-бромхризофанола, т. пл. 212—215°, который с CH_3COOAg дает триацетат **II**, т. пл. 175—177° (из бзл.), омыленный (H_2SO_4 в р-ре CH_3OH) до **II**. В. Антонов

51439. Синтез анголензина. Гупта, Сешадри (Synthesis of angolensin. Gupta V. N., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 4, 223—227 (англ.)

Анголензин (I) синтезирован р-цией Фриделя — Крафтса из хлорангидрида *п*-метоксигидратроповой к-ты и дибензилового эфира резорцина (II) с дебензилированием HCl (к-той) образующегося 4-бензилового эфира **I**. При замене **II** диметиловым эфиром резорцина образуется 4-метиловый эфир. **I**. Л. Май

51440. Строение вещества «максима А». Рангасвами, Састри (Constitution of Maxima substance A. Rangaswami S., Sastry B. V. Rama), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 5, 279—283 (англ.)

При нагревании р-ра в-ва «максима А» (I) $C_{17}H_{10}O_6$ (см. РЖХим, 1956, 19404) в 5%-ном спирт. KOH в 30%-ной H_2O_2 получены пипериниловая к-та и фенолокетон $C_{16}H_{12}O_6$ (**II**), т. пл. 131—132° → 142—144° (из бзл.-петр. эф.); 2,4-динитрофенилгидразон **II**, т. пл. 239—241° (из хлф.-CH_3OH). При гидролизе **I** 12%-ным р-ром NaOH в 50%-ном спирте обнаружены **II** и HCOOH. Р-ция **I** с безводн. $AlCl_3$ в C_6H_6 (кипячение 2,5 часа) приводит к 6,7,3′,4′-тетраоксиизофлавону $C_{15}H_{10}O_6$, т. пл. 320° (разл.; из CH_3OH-бзл.); он превращен в 6,7,3′,4′-тетраметоксиизофлавон, т. пл. 168—170° (из CH_3OH-петр. эф.). По-видимому, **I** является 6,7,3′,4′-ди-(метилендиокси)-изофлавоном. А. Л.

51441. Структура флавоноидного глюкозида из пыльцы травы. Инглетт (Structure of a grass pollen flavonoid glycoside. Inglett G. E.), Nature, 1956, **178**, № 4546, 1346 (англ.)

Из глюкозида дактилина (I), содержащегося в пыльце тимофеевки гидролизом 2 н. H_2SO_4 выделен агликон (II). При ацетилировании **II** образуется 3,5,7,4′-тетраацетокси-3′-метоксифлавон; метилирование **II** приводит к 3,7,3′,4′-тетраметокси-5-оксифлавону. Р-цией **I** с CH_2N_2 с последующим гидролизом получен 5,7,3′-триметокси-3,4′-диоксифлавон. Таким образом, **I** является 3,4′-диглюкозидом изорамнетина, ранее выделенным из пыльцы *Crocus* (Kuhn, Ber., 1944, **77**, 196). А. Лютенберг

51442. Флавоноиды различных видов слив. V. Флавоноиды древесины *Prunus verecunda*. **Хасегава, Ширато** (Flavonoids of various *Prunus species*. V. The flavonoids in the wood of *Prunus verecunda*. Hasegawa Masao, Shirato Teruo), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 450—452 (англ.)

Древесина Pr. *verecunda* (2,4 *кг*) извлечена CH_3OH; выделены (приведен выход в *г*): пиноцембрин (I) 0,3; изосакуранетин (II) 0,5; норинганин 2,5; таксифолин 0,5; генкванин 0,5; генистеин 1,0; прунетин 0,3; эриодиктиол 0,3; изосакуранин 0,3; новый глюкозид «верекундин» $C_{21}H_{22}O_9 \cdot 2H_2O$ (**III**) 5,00, т. пл. 135° (из сп.), $[\alpha]^{14}D$ −71,1° (в 60%-ном ацетоне); R_f: 0,97 (*м*-крезол-CH_3COOH-вода; 24 : 1 : 25); 0,95 (60%-ная CH_3COOH). Диацетат **III**, т. пл. 191° (из CH_3OH). Монометиловый эфир **III**, т. пл. 98° (из воды + эф.), т. разл. 123°. **III** является 5-глюкозидом **I**. Получен 5,7-диметиловый эфир **I**, т. пл. 169°. **II**, $[\alpha]^{14}$ *D* −27°, **I** (в ацетоне + пиридин). Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 16258. Л. А.

51443. Выделение и структура патулитрина. Баннерджи, Сешадри (Isolation and constitution of patulitrin. Bannerjee N. R., Seshadri T. R.), Proc. Indian Acad. Sci., 1956, **A44**, № 5, 284—286 (англ.)

Из лепестков цветов *Tagetes patula* Т выделен новый глюкозид патулитрин (I) $C_{22}H_{22}O_{13}$, выход 0,045%, т. пл. 253—254° (разл.; из ацетона + CH_3OH); значения R_f 0,77 (фенол, насыщ. водой), 0,64 (вода, насыщ. фенолом), 0,58 (бутанол : CH_3COOH : вода; 4 : 1 : 5). По данным гидролиза и метилирования **I** является 7-моноглюкозидом патулетина, т. е. 6-метокси-3,5,7,3′,4′-пентаоксифлавона. А. Лютенберг

51444. Некоторые реакции понгамола. Рао, Венкатесварлу (Some reactions of pongamol. Rao Ch. Bheemasankara, Venkateswarlu V.), Current Sci., 1956, **25**, № 11, 357 (англ.)

При гидролизе понгамола (K_2CO_3 в абс. сп.) образуется 5-ацетил-4-оксибензофуран (I), т. пл. 86°, и 5-ацетил-4-метоксибензофуран (II) (см. РЖХим, 1956, 43333). При действии $SOCl_2$ О-ацетилкаранджевая к-та превращена в хлорид к-ты, который с избытком CH_2N_2 образует диазокетон; восстановление его р-ром HJ в $CHCl_3$ (см. РЖХим, 1956, 28957) с последующим гидролизом дает хороший выход **I**. Аналогично из О-метилкаранджевой к-ты синтезирован **II**. А. Л.

51445. Ядовитые вещества ягод австралийской вишни *Rhodomyrtus macrocarpa* Benth. **Триппетт** (Toxic constituents of the Australian finger cherry, *Rhodomyrtus macrocarpa* Benth. Trippett S.), J. Chem. Soc., 1957, Jan., 414—419 (англ.)

Из сухих незрелых ягод *Rhodomyrtus macrocarpa* ацетоном извлечен родомиртоксин — тетраоксидиметилдиизовалерилдибензофуран (I) $C_{24}H_{28}O_7$, выход 1,2—1,9%, т. пл. 198—199° (из CH_3COOH, затем из бзл.), летальная доза для мышей 12 *мг/кг*. Ацильные производные **I** (даны т. пл. в °С): тетраацетат 191—192 (из *н*-C_4H_9OH); тетра-*п*-толуолсульфонат, 170—171 (из бутанола-1); тетра-*п*-хлорбензоат, 228 (из сп.); тетрабензоат, 230—233 (из бутанола-1). Метилирование **I** дает сиропообразный тетраметиловый эфир (**II**). Восстановлением **I** (по Клемменсену или со скелетным Ni) с последующим ацетилированием получен тетраацетат $C_{32}H_{40}O_9$ (**III**), т. пл. 172—174° (из сп.). При действии на **I** HJ (к-ты) образуется дидеизовалерилродомиртоксин $C_{14}H_{12}O_5$ (**IV**), т. пл. 300° (из эф.-петр. эф.); тетраацетат (**V**), т. пл. 197—199° (из бутанола-1). С CH_2N_2 **IV** дает три-О-метиловый эфир (**VI**), т. пл. 171—172° (из сп.). Производные **VI** (даны т. пл. в °С): аддукт с тринитробензолом (ТНБ), 184—185 (из сп.); пикрат, 185—186° (разл.; из петр. эф.); моноацетат, 204—205; *п*-хлорбензоат, 244—245; метиловый эфир (**VII**), т. е. тетраметиловый эфир **IV**, 203—204 (все из бутанола-1); аддукт **VII** с ТНБ, 234—235 (из сп.). Из **VII** действием Na в жидком NH_3 с последующим ацетилированием получен диацетат (**VIII**) $C_{14}H_8O(OCH_3)_2(OCOCH_3)_2$, т. пл 224° (из бутанола-1). При действии на **I** HJ (к-ты) в CH_3COOH + + BF_3 образуется ди-С-ацетат **IV** $C_{18}H_{16}O_7$ (**IX**), т. пл. 300° (из сп.). В тех же условиях, но в *изо*-C_4H_9COOH из **I** получен *изо*-**I**, т. пл. 231—234° (из CH_3COOH); тетраацетат (**X**), т. пл. 190—191° (из бутанола-1) В зрелых плодах *Rh. macrocarpa* содержится другой изомер $C_{24}H_{28}O_7$ (**XI**), также токсичный, т. пл. 186—188° (из водн. CH_3OH); тетраацетат, т. пл. 117—119° (из эф.-петр. эф.); тетрабензоат, т. пл. 199—200° (из сп.). Приведены данные УФ-спектров **I**, **II**, **III** и с **V** по **XI** и кривые УФ-спектров **I**, *изо*-**I**, **V** и 1,3,7,9-тетраоксидибензофурана. Е. Алексеева

51446. Компоненты *Justicia procumbens* L. var. *leucantha* Honda. 1. **Выделение юстицина и изоюстицина. Цукамото, Кисимото** (キツネノマゴ成分の研究.第1報Justicin及び Isojusticin の分離.塚本赳夫,岸本安生).藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1955, **75**, № 12, 1565—1567 (японск., рез. англ.)

600 *г* высушенных цветущих растений экстрагируют эфиром, экстракт упаривают до 100 *мл*, выдерживают при 0°, отфильтровывают осадок, омыляют 0,5 н. NaOH-C_2H_5OH, добавляют воду; отфильтровывают

осадок. Фильтрат подкисляют HCl, выдерживают 2 дня, отфильтровывают осадок, промывают разб. NaOH, растворяют в 150 *мл* $CHCl_3$, пропускают через Al_2O_3. Промывной р-р упаривают до 50 *мл* и получают изоюстицин, $C_{16}H_{12}O_5$, (I), выход 0,02%, т. пл. 251—252° (из $CHCl_3$), число этерификации 188,3. Маточный р-р обрабатывают большим кол-вом CH_3OH; получают юстицин (II), выход 0,1%, т. пл. 216° (из $CHCl_3$ + + CH_3OH), число этерификации 203,7. **I** и **II** содержат 2 CH_3O-группы и 1 лактонный цикл, характер которого дает основание считать, что **I** и **II** не являются обычными соединениями группы кумарина.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 15, 10744. K. Kitsuta

51447. Синтез DL-азаринина и DL-сезамина. Брухxаузен, Лингнер (Eine Synthese von DL-Asarinin und DL-Sesamin. Bruchhausen Friedrich v., Lingner Klaus), **Arch. Pharmazie**, 1957, **290/62**, № 1, 1—16 (нем.)

Для синтеза DL-сезамина (I) и DL-азаринина (II) использована р-ция гофманского расщепления четвертичного аммониевого основания, изученная на модельном синтезе α-(метилендиоксифенил)-тетрагидрофурана (**III**). Взаимодействием Mg-комплекса из C_2H_5MgBr и пропаргилдиметиламина с пипероналом получен оксипиперонилпропаргилдиметиламин, выход 58%; при гидрировании его с PtO_2 в 50%-ной CH_3COOH образуется оксипиперонилпропилдиметиламин (**IV**), выход 79%, масло, т. кип. 192°/6 *мм*. Йодметилат **IV**, т. пл. 208—211°, обработан Ag_2O, продукт р-ции при кипячении с твердым KOH (140—150°, 1 час) дает **III**, выход 87%, т. кип. 130°/1,5 *мм*. Конденсацией 18 *г* ацетдиметиламида с 42 *г* этилового эфира пипериноловой к-ты (**V**) в бензоле + суспензия 20 *г* $NaNH_2$ (нагревание, 5 час.) получен пипероноилацетдиметиламид, 3,4-$CH_2O_2C_6H_3COCH_2CON(CH_3)_2$ (**VI**), выход 45—50%, т. пл. 87—88° (из хлф.-эф.), т. кип. 180°/0,5 *мм*. При димеризации 2,4 *г* **VI** нагреванием (1 час) в C_6H_6 с 20 *мл* 0,54 *M* р-ра C_6H_5Li в эфире + + 1,2 *г* J образуются две формы *бис*-диметиламида дипипероноилянтарной к-ты (**VII**): кристаллич. (**а**), выход 1,7 *г*, т. пл. 208—211° (из эф.), и масло (**б**), выход 0,7 *г*. Обе формы при восстановлении $LiAlH_4$ в диоксане + эфир (кипячение, 4 часа) дают масло — смесь диастереомерных *бис*-оксипиперонил-*бис*-диметиламинобутанов (**VIII**). С CH_3J в тетрагидрофуране (кипячение, 2 часа) из 3,5 *г* **VIII** (из **VIIa**) получен кристаллич. йодметилат $C_{26}H_{38}O_6J_2$ (**IXa**), выход 1 *г*, т. пл. 269—271° (из водн. сп.); в этих же условиях **VIII** из **VIIб** дает йодметилат — масло (**IXб**). Обработкой Ag_2O с последующим нагреванием продукта р-ции (160—170°, 20 мин.) из **IXa** получен **I**, выход 20%, а из **IXб** — **II**, выход очень мал. Диэтиловый эфир дипипероноилянтарной к-ты (X) при действии избытка $(C_2H_5)_2NH$ в водн. р-ре постепенно превращается в дипипероноилэтан, т. пл. 216—218° (из лед. CH_3COOH). При нагревании **X** (кристаллич. **а**) с р-ром C_2H_5OK образуется полуэфир — еноллактон $C_{22}H_{16}O_9$ (**XI**), т. пл. 151—153°. Восстановлением **X** (масло **б**) Al-амальгамой в эфире получен этиловый эфир пиперонилоксипиперонилянтарной к-ты — масло, т. кип. 180°/6 *мм*, при омылении дает монолактон к-ты, $C_{20}H_{16}O_9$, т. пл. 242—244°; из остатка после частичного омыления продукта восстановления **Xб** (KOH в водн. спирте, комнатная т-ра) выделен этиловый эфир пиперонилоксипиперонилянтарной к-ты, т. пл. 96—101°, дающий при омылении к-ту, т. пл. 215°. **X** является сильным восстановителем, вероятно, вследствие легкости ионизации CH-группы. При нагревании 65 *г* **Xa** с 130 *г* $Hg(CH_3COO)_2$ в смеси (1 : 1) диоксана с лед. CH_3COOH (100°, 30 час.) образуется диэтиловый эфир дипипероноилфумаровой к-ты (**XII**), выход 50%, т. пл. 144—146° (из сп.). Гидрированием **XII** с PtO_2 получен изомер **X** (вероятно, DL-форма), т. пл. 136—138° (из сп.), с р-ром C_2H_5OK дает **XI**. При кипячении с 1%-ным спирт. р-ром KOH (30 мин.) **XII** образует дипипероноилфумаровую к-ту, т. пл. 254—256° (разл., из сп.), а с более конц. щелочью — также и дипипероноилэтилен, т. пл. 262—264° (из диоксана). При взаимодействии 24 *г* **V**, 5 *г* CH_3CN и 7,5 *г* $NaNH_2$ в бензоле (30 мин.) образуется ω-цианацетопиперон, $CH_2O_2C_6H_3$-$COCH_2CN$ (**XIII**), выход 68,5%, т. пл. 133—135° (из сп.). Действием сухого HCl (газа) в смеси абс. спирта + диоксан (0°) **XIII** превращен в хлоргидрат пипероноилацетимидоэфира (**XIV**), выход 76,5%, т. пл. 145° с разложением и образованием (после обработки спиртом) пипероноилацетамида (**XV**), выход 63%, т. пл. 150—151°. Димеризовать **XV** действием C_2H_5ONa и J не удалось. Из **XIV** и избытка $(CH_3)_2NH$ в абс. спирте получен хлорид пипероноилацетдиметиламидиния, т. пл. 169° (из ацетона + сп.), при действии водн. р-ра NaOH дает пипероноилацетдиметиламидин $C_{12}H_{14}O_3N_2$ (**XVI**), т. пл. 186—188° (из водн. сп.). Получить **VI** омылением **XVI** не удалось. Приведена кривая ИК-спектра **I**. В. Некрасов

51448. Химические компоненты промышленной древесины и других растительных материалов. Часть II. Древесина *Pinus excelsa* Wall. Махеш, Сешадри (Chemical components of commercial woods and related plant materials.: Part II. The heartwood of *Pinus excelsa* Wall. Mahesh V. B., Seshadri T. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1954, **B13**, № 12, 835—841 (англ.)

Из древесины гималайских образцов сосны *Pinus excelsa* экстрагированием петр. эфиром (фракция А), затем эфиром (фракции В, С, D, Т) и горячим спиртом (фракции F, G, Н) выделили в-ва, не обнаруженные ранее в *P. excelsa*: галангин, изальпинин, 7-метиловый эфир цинобанксина, 2-окси-4,6-диметоксихалкон, 4-окси- и 4-метоксистильбен и диметиловый эфир пиносильвина. Одновременное наличие халкона, флаванона, оксифлаванона и флаванола послужило основанием для разработки гипотетич. схемы биогенеза различных флавоноидов, найденных в *P. excelsa*. Кроме того, выделен ряд в-в, обнаруженных в *P. excelsa* ранее (Lindsteadt, Acta chem. scand., 1949, **3**, 1375; 1951, **5**, 121, 129). Но их выходы были значительно ниже чем в работах Линдстедта. Это обстоятельство, а также большее число соединений, по-видимому, обусловлено различием в месте обитания и возрасте растений. Г. Дячина

51449. О реакции ненасыщенных соединений с водой. Шауэнштейн (Über die Reaktion ungesättigter Verbindungen mit dem Wasser. Schauenstein E.), Naturwissenschaften, 1956, **43**, № 16, 372—373 (нем.)

При взаимодействии ненасыщ., нерастворимых в воде в-в с очищ. дистилл. водой образуются продукты, растворимые в воде. В р-цию вступает 30—40% в-ва (см. РЖХим, 1957, 15248). Из 1,12-линолевой к-ты (**I**) или ее этилового эфира (**II**), кроме диоксисоединений, образуется 5—15% сопряженных диенов (СД), из витамина А — 2% сопряженных триенов и СД, из витамина D_2 30% СД. Аналогично гидроксилируются липиды (Л) из сыворотки человека и олеиновая к-та. В результате растворимость в-в в воде достигает 0,5 *г* на 100 *мл* и создаются новые условия резорбции. Водн. р-ры (при исходных **I**, **II** или Л) обесцвечивают на холоду кислый р-р $KMnO_4$, выделяют Ag из р-ра тетрамина Ag, образуют комплексы с Fe^{3+}. Гидратация подтверждается ИК-спектрами, хроматографией на бумаге, НО-числами и р-цией с KJO_4 + крахмал. А. Лютенберг

51450 Д. Продукты превращения веществ, образующихся при конденсации изопельтьерина с формальдегидом. Буркхардт (Umsetzungsprodukte der Kondensation von Isopelletieren mit Formaldehyd. Burkhardt Karl. Diss. T. H., F. f. Chemie, Darmstadt, 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 21, 1531 (нем.)

51451 Д. Применение реакции расширения циклов с помощью диазоалканов для синтезов в ряду колхицина. Джонсон (Application of ring enlargement reactions with diazoalkanes to synthesis in the colchicine field. Johnson Herbert Edmond. Doct. diss. Univ. Washington, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 9, 1498 (англ.)

51452 Д. Синтез антагонистов триптофана. Лайл (Synthesis of tryptophan antagonists. Lyle Richard Edward. Doct. Diss., Univ. Illinois, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, **15**, № 10, 1725 (англ.)

51453 Д. О строении хиновой кислоты. Цюрхер (Zur Konstitution der Chinovasäure. Zürcher Alfred. Diss., techn. Wiss., ETH, Zürich, 1955), Schweiz. Buch, 1955, **B 55**, № 6, 274 (нем.)

51454 Д. К исследованию горечей из растений семейства сложноцветных. Изучение *Artemisia absenthium*. **Шустер** (Beitrag zur Kenntnis der Kompositenbitterstoffe. Untersuchung ausgeführt an *Artemisia absinthium*. Schuster Nussa Erika. Diss., Math. u. naturwiss. F., F. U., 1954), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 19, 1375 (нем.)

51455 Д. Строение адонитоксина. Петерсен (Die Konstitution des Adonitoxins. Petersen Rudolf. Diss. Math.-naturwiss. F., Hamburg, 1953), Dtsch. Nationalbibliogr., 1955, **B**, № 3, 226 (нем.)

См. также: Эфиры целлюлозы 52989—52991, 53035. Стероиды 52577—52588. Алкалоиды: получение мечеиного резерпина 50642; алкалоиды *Haplophyllum foliosum* 16612Бх; получение резерпина 52567; получение дегидрокодеина 52568. Витамины 52569—52576. Антибиотики 52589—52595. Аминокислоты и белки 52557; 16154—16157Бх, 16159Бх, 16160Бх, 16185Бх, 16186Бх. Получение кристаллич. каротина 52511

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *Х. С. Багдасарьян, Г. С. Колесников, Ю. С. Липатов*

51456. Некоторые макромолекулярные проблемы в химии белков. Клессон (Quelques problèmes macromoléculaires dans la chimie des proteines. Claesson S.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, **57**, 161—166 (франц.)

Рассмотрен вопрос о микрогетерогенности белков и о гидродинамич. и оптич. свойствах этих соединений. Библ. 30 назв. А. Праведников

51457. Нуклеиновая кислота, рассматриваемая как полиэлектролит. Батлер (L' acide nucléique considéré comme un polyélectrolyte. Butler J. A. V.), Colloq. internat. Centre nat. rech. scient., 1955, **57**, 145—159 (франц.)

Обзор. Библ. 23 назв. А. Праведников

51458. Молекулярная цепь целлюлозы II. Птипа, Оберлен, Меринг (Chaîne moléculaire de la cellulose II. Petitpas Thérèse, m-lle, Oberlin Michel, Mering Jacques), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 3, 346—349 (франц.)

Приведены эксперим. подтверждения ранее предложенной структурной модели целлюлозы II (РЖХим, 1957, 8258), полученные с помощью непрерывного фотометрирования интенсивности рентгеновского рассеяния. С. Френкель

51459. К вопросу о точной величине отношения Рэлея. Карпентер, Кригбаум (On the question of the correct values for Rayleigh's ratio. Carpenter D. K., Krigbaum W. R.), J. Chem. Phys., 1956, **24**, № 5, 1041—1048 (англ.); **Исправления** (Errata), 1956, **25**, № 2, 384

Измерено абс. значение отношения Рэлея для неполяризованного света (R_u) для бензола, толуола и р-ра (0,5 *г* на 100 *см*³) полистирола в толуоле на длинах волн 426 и 551 *мμ*. Интенсивность начального пучка I_0 измерялась с помощью блока $MgCO_3$ методом отражения, который, как показано авторами, является наиболее точным и свободным от каких-либо систематич. ошибок. Полученные данные в пределах эксперим. ошибок совпадают с известным из литературы рядом значений R_u, большим по величине. Авторы подробно рассматривают возможные ошибки при измерениях, давших низкие значения R_u, анализируя известные литературные данные. По их мнению, они сводятся к ошибочному измерению I_0 и игнорированию поправки на коэф. преломления. В. Кушнер

51460. Некоторые свойства коэффициентов диффузии в полимерах. Баррер (Some properties of diffusion coefficients in polymers. Barrer R. M.), J. Phys. Chem., 1957, **61**, № 2, 178—189 (англ.)

Рассмотрены последние работы в области сорбции и диффузии в полимерах. Любая бинарная система полимер — диффундирующее в-во может быть охарактеризована 5 коэф. диффузии, измеряемыми в различных условиях. Подчеркивается значение временной зависимости коэф. диффузии, которая связывается с происходящими в полимерах релаксационными процессами. Дана классификация систем полимер — диффундирующее в-во и обсуждены факторы, влияющие на концентрационную зависимость диффузии. Рассмотрено также проникновение молекул через органич. мембраны. Ю. Липатов

51461. Исследование строения и свойства карбоцепных полимеров в разбавленных растворах. 2. Растворы сополимера хлористого винила и акрилонитрила. Зеликман С. Г., Михайлов Н. В., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 35—40 (рез. англ.)

Изучена температурная зависимость вязкости сополимеров винилхлорида и акрилонитрила различного состава при т-рах 20—60° и определены характеристич. и уд. вязкости сополимеров в диметилформамиде, а также мол. веса фракций при 20, 35 и 50° осмотич. методом. Описана методика фракционирования. Произведен расчет изменения термодинамич. функций при растворении и оценен параметр μ, характеризующий гибкость. Показано, что гибкость возрастает с увеличением содержания в полимере акрилонитрила. С уменьшением мол. веса гибкость уменьшается. Отличия свойств сополимеров от свойств гомополимеров авторы объясняют нерегулярностью структуры сополимера и внутримолекулярным взаимодействием полярных групп (хлора с углеродом нитрильной группы). Сообщение. Часть I см. РЖХим, 1957, 37852 Ю. Липатов

51462. Исследование взаимодействия нитрата целлюлозы с бинарной жидкостью с помощью измерений осмотического давления. Буайе-Кавеноки (Étude de l'interaction nitrate de cellulose — liquide binaire au moyen de la pression osmotique. Boyer-Kawenoki Fanny), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 413—416 (франц.)

Измерялось осмотич. давление π нитроцеллюлозы (I) в смешанных р-рителях (ацетон + осадитель) и метаноле. По значениям 2-го вириального коэф. *B* определялась константа взаимодействия μ. Показано, что добавление активного или инертного осадителя (напр., спирта или углеводорода) к ацетону понижает растворимость **I**. В исследованных системах значения μ варьируют от 0,205 для чистого ацетона до 0,474 для смеси 54 об.% ацетона + 46 об.% циклогексана. Последняя цифра почти соответствует пределу растворимости, когда $B \to 0$. Близкое значение μ (0,419) получается, когда ацетон разбавлен 14% воды. В метаноле μ = 0,356, однако мол. вес **I** оказывается 53500 вместо ~69000 в остальных р-рителях. Автор объясняет это старением **I**, которое протекает с разной скоростью в различных р-рителях и которому благоприятствует наличие в р-рителе группы OH. С. Френкель

51463. Определение молекулярных весов декстранов методом светорассеяния. 1. Сато (光散亂法による Dextran の分子量測定. I. 佐藤猛), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 140, 526—530 (японск.; рез. англ.)

Декстран, получаемый в Японии, гидролизован в кислой среде и фракционирован с выделением 16 фракций. Определены средневесовой мол. вес и 2-й вириальный коэф. Результаты сравнены с данными по среднечисленному мол. весу, полученному методом определения конечных групп. Резюме автора

51464. Соотношение между вязкостью и молекулярным весом для полиакрилонитрила. Оньон (The molecular weight-viscosity relation for polyacrylonitrile. Onyon P. F.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 100, 13—18 (англ.; рез. нем., франц.)

Вязкость нефракционированных полимеров, полученных при 25° неглубокой полимеризацией в массе или в р-ре диметилформамида (передатчик цепи), подчиняется ур-нию $(\eta) = 3{,}92 \cdot 10^{-4}\ Mn^{0{,}75}$ *дл/г*. Вязкость измерялась в р-ре диметилформамида. Х. Багдасарьян

51465. Характеристическая вязкость в смешанном растворителе. Каваи (混合溶媒中における極限粘度について. 河合徹), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, 373—382 (японск.)

Характеристическая вязкость [η] определялась по методу Флори (Flory P. J., Fox T. G., J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1904—1908). Рассмотрено влияние избирательной абсорбции на [η]. Обсуждены 2 случая: 1) [η] монотонно изменяется с составом смешанного р-рителя; 2) [η] проходит через максимум при некотором составе смешанного р-рителя. Опытные данные (особенно во 2-м случае) удовлетворительно согласуются с теорией.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 1, 45. Eiichi Wada

51466. Вязкость растворов частично ацетилированных поливиниловых спиртов. Сакагути, Ито (ポリビニルアルコール部分酢化物水溶液の粘度. 坂口康義, 伊藤順夫), 高分子化學, Кобунси кагаку, 1956, **13**, № 140, 544—548 (японск.; рез. англ.)

Установлена линейная зависимость между характеристич. вязкостью [η] частично ацетилированных поливиниловых спиртов (22—32 мол.%) и корнем квадратным из мол. веса этих спиртов при «идеальной» т-ре, Θ. Термодинамич. параметр теории Фокса — Флори, вычисленный из зависимости [η] от т-ры, отрицателен и по абс. величине в 4,5 раза меньше вычисленного из фазового равновесия. Резюме авторов

51467. Поликислоты из полиакрилонитрила. Вискозиметрия в чистом водном растворе. Сённерскуг (Polyacids from polyacrylonitrile. Viscosimetry in pure aqueous solution. Sönnerskog Sven), Acta chem. scand., 1955, **9**, № 10, 1649—1655 (англ.)

Сравнивалось вискозиметрич. поведение полученных щел. омылением полиакрилонитрила полиэлектролитов (**I**) и полиакриловой к-ты (**II**), непосредственно полученной путем окислительно-восстановительной полимеризации мономера в водн. р-ре. Основная разница структур этих полимеров сводится к тому, что в **I** сохраняется некоторое кол-во неомыленных нитрильных групп, т. е. их следует рассматривать как статистич. сополимеры акрилонитрила и метакриловой к-ты. Наличие акрилонитрильных звеньев понижает растворимость **I** в воде и соответственно обусловливает иное значение фактора набухания Флори (РЖХим, 1954, 10374), чем у **II**. Этим обстоятельством качественно объясняются наблюдавшиеся различия кривых приведенной вязкости, $\eta_{уд}/c$—*c*. Для всех образцов **I** характерно наличие более или менее размытых максимумов $\eta_{уд}/c$ при lg*c* порядка $1—1{,}5 \cdot 10^{-3}$ (*c в г на 100 мл*), тогда как у **II** $\eta_{уд}/c$ монотонно растет при разбавлении до указанных конц-ий, а далее остается неизменной. С. Френкель

51468. Исследование пластификации полимеров. Эффективность пластификаторов при пластификации поливинилхлорида. Сёдзи (高分子材料の可塑化に關する研究. ポリ鹽化ビニールの可塑化に及ぼす可塑剤の作用効率について. 庄司重敏), 大阪工業技術試驗所季報 Осака когё гидзюцу сикэнсё кихо, 1956, **7**, № 2, 65—70 (японск.; рез. англ.)

Для оценки эффективности пластификаторов в определенной области т-р измерены вязкости (120—160°) нескольких типов пластифицированного поливинилхлорида с различным содержанием пластификаторов на пластометре с параллельными пластинами. Получены кривые: жесткость — т-ра. Пластификаторы охарактеризованы т-рой, при которой кривая зависимости логарифм модуля Юнга — т-ра (от —10 до —60°) имеет максим. наклон. Резюме автора

51469. О «кристалличности» целлюлозы. Боковая организация цепей в сухом рами. Оберлен, Меринг (De la «cristallinité» de la cellulose. (Organisation latérale des chaînes dans la ramie sèche). Oberlin M., Mering J.), Ind. plast. mod., 1956, **8**, № 10, 58—59 (франц.)

Исследована кристалличность сухих волокон рами. Эксперим. функция *P*(*r*), выражающая вероятность расстояния *r* между двумя атомами с данными атомными числами, сопоставлена с теоретич. функцией *P*(*r*), вычисленной на основе модели Мейера — Миша для идеальной структуры. Теоретич. кривая *P*(*r*) плохо согласуется с экспериментальной, что авторы объясняют конечностью размеров кристаллитов. Совпадение теоретич. и эксперим. кривых может быть получено при учете большей сплющенности кристаллитов рами в направлении (001). Расчет весовых долей кристаллитов, содержащих *N* плоскостей (001), показывает, что 26% в-ва входит в кристаллиты, состоящие из 4 слоев (16 A), и 41% — в кристаллиты, состоящие из 6—8 слоев (~30 A); 33% в-ва не входит в кристаллиты (*N* = 1), что согласуется с данными физ.-хим. исследований. Высказано предположение, что не вошедшая в кристаллиты часть в-ва образует пластинки типа (001), но произвольно сдвинутые одна относительно другой. О. Птицын

51470. Плавление облученного полиэтилена. Дол, Говард (Melting behavior of irradiated polyethylene. Dole Malcolm, Howard W. H.), J. Phys. Chem., 1957, 61, № 2, 137—139 (англ.)

Рассмотрены возможные изменения т-ры плавления полиэтилена в результате действия на него излучений высокой энергии. Определены теплоемкости образцов полиэтилена, подвергнутых действию γ-излучения дозой 1 и 50 мега-фэр (образцы I и II) и излучению тепловых нейтронов 20 час. при потоке 10^{13} тепловых нейтронов на $см^2 \cdot сек^{-1}$ и от реактора на тяжелой воде; доза 336 мега-фэр (образец III). Кривая теплоемкости I не отличается от кривой для необлученного образца. Для II при нагревании до 135° визуально не наблюдается плавления, хотя кривая теплоемкости показывает, что плавление имеет место при той же т-ре, что и у исходного полимера. Для I и II не обнаружено изменений степени кристалличности, оцененной по теплосодержанию, хотя для II обнаружено уменьшение т-ры пл. на 1,5°. По ур-нию Флори вычислена доля кристаллизующихся единиц X_a в II, равная 0,995, т. е. изменение состояния аморфных областей в результате облучения составляет 0,5%. Эта оценка совпадает с произведенной на основании данных по выделению водорода при облучении. Для III изменение X_a составляет 3,4%, что соответствует изменению т. пл. на 11°, которое не наблюдалось на опыте. Это объяснено изменением характера плавления за счет возможного перераспределения размеров кристаллитов. Вычислено значение выхода реакции образования водорода, равное 3,75 молекул H_2 на 100 эв.
Ю. Липатов

51471. Плавление смешанного полиэтилена. Ортман, Иберрейтер (Das Schmelzen vermischter Polyäthylene. **Orthmann H. J., Ueberreiter** K.), Z. Elektrochem., 1957, **61**, № 1, 106—113 (нем.)

Путем снятия зависимости объема от т-ры исследовано плавление смесей полиэтилена (I) с рядом низкомолекулярных в-в. Кривые указывают на наличие двух областей плавления, относящихся к плавлению чистых макромолекулярной и низкомолекулярной кристаллич. фаз. Для смесей I с некристаллизующимся гексахлордифенилом и кристаллизующимся нафталином изменение т-ры плавления I описывается ур-нием, предложенным Флори (Flory P. J., «Principles of Polymer Chemistry», N. Y., 1953, гл. 12). Для системы I — антрацен, где 2-й компонент имеет более высокую т-ру плавления чем I, применено другое ур-ние Флори, хорошо описывающее опытные данные, в предположении, что в этом случае I играет роль р-рителя. Ширина интервала плавления уменьшается с увеличением содержания низкомолекулярных добавок. Авторы считают, что верхняя т-ра плавления относится к бинарной системе кристаллич. полимер — низкомолекулярное в-во, а нижняя т-ра плавления — к системе аморфные области полимера — низкомолекулярное в-во. Исследованы смеси I с членами гомологич. ряда — парафинами C_{110} и C_{28}. В этих случаях верхняя т-ра плавления также описывается ур-нием Флори. Таким образом, I не образует с парафинами смешанных кристаллов. На основании ур-ний Флори определены длины аморфных областей кристаллич. I и растворимость его в плохом р-рителе — гликоле.
Ю. Липатов

51472. Изучение полиэтилена «высокого давления» с помощью рассеяния света. Никола (Étude des polyéthylènes «haute pression» par diffusion de la lumière. Nicolas Louis), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 1, 80—82 (франц.)

Исследовано 5 образцов полиэтиленов, приготовленных полимеризацией при высоком давлении, в тетралине (при 80, 100 и 120°) и α-хлорнафталине (при 125°). Методом Цимма определены средневесовые мол. веса M_w и средние радиусы инерции R. Для исследованных образцов M_w меняется от $3 \cdot 10^5$ до $5 \cdot 10^6$ и R от 1500 до 4300 А. Значения M_w и R для одного и того же образца, полученные в различных р-рителях и при различных т-рах, удовлетворительно согласуются между собой (с точностью 10—40%), что доказывает отсутствие агрегации в р-ре молекул. Отношение M_w к среднечисленному мол. весу аномально велико (65—185), что означает очень высокую полидисперсность. Второй вириальный коэф. уменьшается почти до нуля с уменьшением угла рассеяния, что указывает на бóльшую компактность молекул с бóльшими мол. весами.
О. Птицын

51473. Переход 2-го рода в поливинилацетате. Мирс (The second-order transition of polyvinyl acetate. **Meares P.**), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 1, 31—40; Corrigendum, Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 5 (англ.)

Явления стеклования в поливинилацетате рассматриваются исходя из существующей связи между т-рой стеклования T_c и объемной конц-ией концевых групп полимерной цепи. В основу обсуждения кладутся 3 положения: 1) плотность данного элемента объема полимера должна достигнуть крит. величины для того, чтобы могло начаться вращение сегментов, 2) свободный объем единицы массы полимера при т-ре $< T_c$ пропорционален т-ре, 3) каждая концевая группа вносит избыточный свободный объем. Предполагается, что с ростом т-ры свободный объем, занимаемый единицей массы полимера, возрастает и постепенно достигает величины, при которой становится возможным вращение сегментов; полимер переходит в жидкообразное состояние. Т-ра, при которой это состояние распространяется на весь объем полимера, есть T_c. На основе развитой теории вычислены доли свободного объема в малых элементах объема при разных т-рах и объем, необходимый для перехода в жидкообразное состояние; установлена связь теоретич. параметров с опытными величинами. Ю. Липатов

51474. Изменение молекулярной структуры высокополимеров методом инклюдирования. Быков А. Н., Пакшвер А. Б., Коллоид. ж., 1957, **19**, № 1, 27—30 (рез. англ.)

Исследовано влияние инклюдирования различных в-в на свойства смолы и волокна капрон, целлюлозы и ацетилцеллюлозы. Показано, что введение в мол. структуру полимера, предварительно ослабленную в результате набухания, индифферентных в-в позволяет сохранить после удаления их более рыхлую структуру. Это повышает реакционную способность, а также сорбцию к-т и красителей, уменьшает время растворения и т. п. Эффект инклюдирования тем выше, чем больше степень предварительного набухания полимера.
Ю. Липатов

51475. Исследование межмолекулярной структуры термопластичных волокон. Пакшвер А. Б., Натан Э. Е., Катушкина И. Ф., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 109—112 (рез. англ.)

Показано, что сорбция фенола шелком нитрон (полиакрилонитрил) и сорбция ацетона ацетатным шелком и хлорином (хлорированный поливинилхлорид) уменьшается по мере вытягивания волокна. Сорбция уменьшается с повышением т-ры. Одновременно наблюдается рост модуля и уменьшение коэф. диффузии, указывающие на упрочнение структуры.
Ю. Липатов

51476. Упрочнение молекулярной структуры кордного шелка. Пакшвер А. Б., Герасимова Л. С., Козловская Х. Н., Коллоидн. ж., 1957, **19**, № 1, 104—108 (рез. англ.)

Исследовано влияние вытяжки на изменение механич. свойств (величины нагрузки, вызывающей данное удлинение, M) вискозного и капронового корда.

Показано, что вытяжка в нагретом состоянии увеличивает *М*, наряду с чем происходит уменьшение скорости сорбции в полимер и ее равновесной величины. Увеличение времени прогрева в вытянутом состоянии приводит к дальнейшему изменению свойств в указанном направлении, однако увеличение длительности нагрева сверх оптимального времени вновь приводит к падению *М*. Оптимум *М* достигается тем быстрее, чем выше т-ра, натяжение волокна и начальное значение *М*. Свободное набухание вискозного шелка в р-ре щелочи приводит к снижению *М* и росту сорбции оснований. Ю. Липатов

51477. **Структурные изменения в поливинилхлориде при нагревании. Ямагути, Оцу, Имото** (加熱によるポリビニルクロライドの構造變化について．山口政明，大津隆行，井本稔)，工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 6, 472—474 (японск.)

При нагревании порошка, поливинилхлорида (191°, 100 мин., в токе N_2 или O_2) определялись кол-ва выделяющейся H_2O и HCl. В токе O_2 процесс выделения H_2O и HCl является автокаталитическим и деградация основных цепей приводит к образованию более растворимого продукта с меньшей степенью полимеризации. При нагревании тонких пленок при 191° в токе N_2 в течение 280 мин. обнаружен сдвиг УФ-спектров поглощения в длинноволновую область, что авторы объясняют образованием сопряженных двойных связей.

Chem. Abstrs, 1955, 49, № 21, 15282. Katsuya Inouye

51478. **Периодические явления при холодной вытяжке. Мюллер, Энгельтер** (Periodische Erscheinungen bei Kaltverstreckung. Müller F. H., Engelter Ad.), Kolloid-Z., 1957, **150**, № 2, 156—157 (нем.)

При холодной вытяжке тонких пленок терилена и полиамидов наблюдается образование периодически расположенных полос, перпендикулярных направлению вытяжки. Диаграмма вытяжки показывает после обычного максимума и области постоянного напряжения еще несколько резких максимумов. Эти явления связываются с характером перераспределения тепла, выделяющегося в зоне течения. Ю. Липатов

51479. **Вязкоэластичное поведение каучукоподобных высокомолекулярных полимеров. V. Релаксационный спектр с учетом эмпирической зависимости lgη — lg*M* и его связь с деформацией под постоянным напряжением. Шай, Сёр** (Kaucsukszerű nagymolekulájú polimerek viszkoelasztikus viselkedése. V. A késteltetési időspektrum a log η — log *M* tapasztalati képlet figuelembevételével, valamint összefüggése a deformációval állandó feszültség alatt. Schay Géza, Ször Peter), Magyar tud. akad. kém. tud. oszt. közl., 1955, **6**, № 3-4, 289—301 (венг.)

Сопоставляя эксперим. временные зависимости деформации с теоретич. при постоянном напряжении, авторы находят, что в процессах релаксации изменение положения центра тяжести молекулы, т. е. макроброуновское движение, связано не только с перемещением сегментов, т. е. микроброуновским движением, но и с перемещением групп атомов, закрепленных в «узлах». С увеличением мол. веса (*М*) уменьшается скорость макроброуновского движения. В случае малых *М*, когда на молекулу приходится один «узел», вязкость сильно зависит от *М*, что соответствует прямолинейной зависимости $\lg\eta - \sqrt{M}$, с увеличением *М* растет число «узлов», скорость смещения которых не зависит от всей длины молекулы. Предложена механич. модель, соответствующая описанному механизму. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 61725. Э. Натан

51480. **Затухание колебаний и температура стеклования сополимеров, полимерных смесей и растворов. Енкель, Хервиг** (Schwingungsdämpfung und Einfriertemperatur an Mischpolymerisaten, Polymerisatgemischen und Lösungen. Jenckel Ernst, Herwig Hans Ulrich), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 1-2, 57—66 (нем.)

Исследованы механич. потери, эффективный модуль сдвига $G_{эф}$ и т-ры стеклования T_E различных сополимеров и полимерных смесей. Механич. потери и $G_{эф}$ исследовались методом крутильных колебаний в интервале т-р от —60 до 120°, T_E определялась по температурной зависимости показателя преломления и времени релаксации, вычисленного из механич. испытаний. Для каждого сополимера стирола с метилметакрилатом имеется одна точка T_E и один максимум механич. потерь. T_E, определенная обоими методами, линейно возрастает при переходе от чистого полиметилметакрилата к чистому полистиролу. Т-ра, соответствующая максимуму механич. потерь, лежит на ~ 20° выше T_E и также линейно зависит от состава. В смесях полиметилметакрилата с поливинилацетатом, а также в смесях двух сополимеров стирола с метилакрилатом наблюдаются 2 максимума потерь и 2 точки T_E, приписанные наличию в смеси 2 фаз. Этот факт наблюдается и в тех случаях, когда не происходит помутнения образцов, так как частицы двух фаз системы имеют размеры, меньшие длины световой волны. В конц. р-рах смеси полиметилметакрилата с поливинилацетатом в хлороформе также наблюдаются 2 максимума потерь, но значительно более широких, чем в твердой фазе. О. Птицын

51481. **Молекулярное значение вторичных максимумов потерь. Движения атомных групп в полиметакрилатах в стеклообразном состоянии. Хейбур** (Molekulare Deutung sekundärer Dämpfungsmaxima. Bewegungen von Atomgruppen in Polymethacrylaten im Glaszustand. Heijboer J.), Kolloid-Z., 1956, **148**, № 1-2, 36—47 (нем.; рез. англ.)

Исследованы механич. потери в полиметилметакрилате и его сополимерах с метилакрилатом, фенилметакрилатом, циклогексилметакрилатом, этилендиметилакрилатом, N-метилметакриламидом, акриловой к-той и метакрилнитрилом. Потери исследовались в области 1 *гц* методом свободных крутильных колебаний и 200—6000 *гц* (вынужденные колебания на изгиб). В полиметилметакрилате наряду с большим низкочастотным максимумом, связанным с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое, наблюдается ВЧ-максимум, который с увеличением т-ры (в интервале от —80 до 110°) смещается в сторону больших частот и возрастает; этот максимум связан с движением боковых метоксикарбонильных групп. Причины изменения величины максимума потерь в сополимерах и смещения его положения по частоте рассматриваются исходя из природы и размера боковых групп сополимеров, влияющих на движение метоксикарбонильных групп. О. Птицын

51482. **Теория неньютоновской реологии сырых каучуков, состоящих из надмолекулярных реологических единиц. Муни** (Theory of the non-Newtonian rheology of raw rubbers consisting of supermolecular rheological units. Mooney M.), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 7, 692—696 (англ.)

Предложена теория вязкости сырых каучуков (I), основанная на предположении, что I, подверженные непрерывному сдвигу в неньютоновской области течения, состоят из микроскопич. реологич. единиц, которые представляют собой «полуперманентные» агрегаты из многих цепных молекул (РЖХим, 1955, 45656).

Эти единицы рассматриваются как клейкие, упругие твердые частицы, относительные смещения и слипания которых проявляются в виде макроскопич. течения I. Результирующая теоретич. кривая течения сходна с таковой, полученной Смолвудом (Smallwood H. M., J. Appl. Phys., 1937, 8, 505), но интерпретация параметров этой кривой совершенно иная. Новая теория позволяет получить выражения для кол-ва временных точечных контактов на единицу поверхности между двумя соприкасающимися реологич. единицами и для среднего времени жизни этих контактов или связей. Резюме автора

51483. Реология синтетических латексов. V. Поведение в потоке низкотемпературного латекса GR—S. Марон, Фок Сю-мин. VI. Поведение в потоке неопренового латекса. Марон, Леви-Паскаль VII. Текучесть синтетического латекса при низких напряжениях сдвига. Марон, Белнер (Rheology of synthetic latex. V. Flow behavior of low-temperature GR-S latex. Maron Samuel H., Fok Shui Ming. VI. The flow behavior of neoprene latex. Maron Samuel H., Levy-Pascal Arie E. VII. Flow behavior of synthetic rubber latex at low shear stress. Maron Samuel H., Belner Robert J.), J. Colloid Sci., 1955, **10**, № 5, 482—493, 494—503; № 6, 525—535 (англ.)

V. Зависимость градиента скорости G от сдвигового напряжения F_m и относительная вязкость η_r исследовались для низкотемпературного латекса GR-S при объемных долях v до 0,60, в интервале $F_m = 50$—800 *дн/см²* и при 20—50°. При $v \leqslant 0,25$ латекс является ньютоновской, а при $v > 0,25$ — неньютоновской жидкостью. В отличие от некоторых ранее исследованных латексов (см. сообщение IV, РЖХим, 1954, 44512) зависимость η_r от v представляется с помощью модифицированного ур-ния Эйлерса вида $(\eta_r^{1/2} - 1)/v = \alpha + \beta(\eta_r^{1/2} - 1)$, где параметр α является функцией т-ры, а β — функцией F_m. При $v \to 0$, $\eta_{уд}/v = 2,50 \pm 0,05$ в согласии с ур-нием Эйнштейна для разб. суспензии жестких сфер. При $v = 0,69$ $\eta_r \to \infty$ при $F_m = 50$, а при $v = 0,75$ при $F_m = 800$ *дн/см²*. Эти данные показывают, что первоначально тетрагон. плотная упаковка неоднородных сфер в латексе переходит в ромбоэдрическую по мере возрастания F_m. Отклонения от ньютоновского поведения существенно независимы от т-ры и зависят только от F_m и v, причем зависимость от F_m довольно сложная и характеризуется появлением максимумов на кривых $(N-1)\ vs \cdot F_m$ при F_m, тем меньших, чем больше v. Индекс неньютоновского поведения N определяется согласно ф-ле $1 - N = [\partial\, \mathrm{lp}\eta_r/\partial \ln F_m]_{v,P}$.

VI. Проведено аналогичное исследование неопренового латекса типа 60 при 29,94°, $v = 0 - 0,51$ и $F_m = 30$—800 *дн/см²*. При $v \leqslant 0,20$ латекс ведет себя, как ньютоновская жидкость, а при $v > 0,20$ становится неньютоновским. Зависимость η_r от v и F_m дается тем же модифицированным ур-нием Эйлерса, что и для латекса GR-S с $\alpha = 1,541$ и $\beta = (1 + 0,02803\,F_m)/(0,4700 + 0,01567\,F_m)$. Это ур-ние хорошо удовлетворяется во всем исследованном интервале v. При $v \to 0$, $(\eta_r - 1)/v = 2,82$ (вместо теоретич. 2,50) (ср. сообщение *V*). Экстраполяция к $\eta_r = \infty$ при крайних значениях F_m дает. крит. значения v, равные 0,55 и 0,61, что соответствует куб. плотной упаковке. Зависимость $N-1$ от v и F_m носит тем более выраженный характер, чем больше v и меньше F_m. Максимумы на кривых $(N-1)\ vs \cdot F_m$ не наблюдались, хотя возможно, что при $F_m < 30$ *дн/см²* они и появились бы. Этим неопреновый латекс также отличается от латекса GR-S. С. Ф.

VII. Вязкостные свойства водн. р-ров латекса GRS-X-667 (I) с конц-ией 5—59% при напряжениях сдвига F_m от 0 до 20 *дн/см²*. При объемной конц-ии $v < 0,246$ наблюдается ньютоновское течение. При $v > 0,246$ I обладают ньютоновской вязкостью при малых F_m и проявляют аномалии при увеличении F_m. При $v > 0,544$ вязкость аномальна во всем исследованном интервале F_m. Относительная вязкость η_r связана с v ур-нием Эйлерса $\alpha = 1,43$. Если в v ввести поправку на объем слоя адсорбированного мыла, то для разб. р-ров приведенное соотношение переходит в ур-ние Эйнштейна с константой $2,52 \pm 0,01$. Вычислен индекс отклонения от неньютоновского поведения, возрастающий по мере роста v при любом F_m. Б. Шахкельдян

51484. Реология наполненных силоксановых полимеров. Уоррик (Rheology of filled siloxane polymers. Warrick E. L.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 1, 1816—1820 (англ.)

Метод приведенных переменных был применен для исследования реологич. свойств двух полидиметилсилоксанов I с мол. в. 427 000 и 220 000. Исследовалось также влияние на I трех наполнителей — TiO_2, фталоцианина Cu и фирменного препарата Degussa Aerosil silica (DAS). Показано, что последний является активным, а первые два — инертными наполнителями. Инертные наполнители не изменяют (по сравнению с ненаполненным полимером) вида кривой зависимости приведенной вязкости η(пр) от приведенной скорости сдвига G(пр), тогда как DAS усиливает неньютоновские свойства системы. С. Френкель

51485. Давление паров пластмасс. Енсен (Vapor pressure of plastic materials. Jensen Niels), J. Appl. Phys., 1956, **27**, № 12, 1460—1462 (англ.)

Разработан метод измерения давления пара (*мм* Hg) над полимерами при разных т-рах. Исследуемый материал нагревают в вакуумной печи, помещенной в большой резервуар, в котором поддерживается давление ~0,1 P. Печь соединена с резервуаром небольшим отверстием, и давление в ней, равное P, измеряется ионизационным манометром. При 25° для майлара, сарана, винила, тефлона, найлоновой ткани, каучука хайкар, бутилкаучука и полиэтилена P равно, соответственно $1\cdot10^{-7}$; $3\cdot10^{-8}$; $1\cdot10^{-8}$; $1\cdot10^{-7}$; $1\cdot10^{-9}$; $4\cdot10^{-6}$; $1\cdot10^{-5}$; $3\cdot10^{-8}$ *мм* рт. ст. Изменение P с т-рой T (в пределах $T = 300 - 450$°K) описывается эмпирич. ур-нием $\lg P = A - B/T$, где A и B — постоянные, значение которых приведено автором. Величина P определяется, главным образом, характером пластификатора. Появления хрупкости или размягчения после многих суток пребывания полимеров в высоком вакууме и при высокой т-ре не наблюдалось, что указывает на возможность применения этих материалов в вакуумной аппаратуре. И. Слоним

51486. Инициирование полимеризации ди-*трет*-бутилперекисью. Оффенбах, Тобольский (The initiation of polymerization by Di-*t*-butyl peroxide. Offenbach J. A., Tobolsky A. V.), J. Amer. Chem. Soc., 1957, **79**, № 2, 278—281 (англ.)

Исследована кинетика полимеризации метилметакрилата и стирола при 60—98° и определены мол. веса полученных полимеров; инициатор — ди-*трет*-бутилперекись (I). Из полученных данных рассчитана скорость инициирования. Полученные данные сопоставлены с имеющимися литературными данными о скоростях распада I в три-*н*-бутиламине, *трет*-бутилбензоле и кумоле и показано, что во всех р-рителях $k = 2,8 \cdot 10^{14}$ exp $[-35\,000/RT]$ (k — константа распа-

да I). Это ур-ние удовлетворительно описывает распад I в газовой фазе. Из полученных данных сделан вывод, что при инициировании полимеризации I р-ция первичной рекомбинации не имеет существенного значения. А. Праведников

51487. **Окислительно-восстановительные системы для инициирования радикальных процессов. Сообщение I. Обратимые системы с участием гидроперекисей, диенолов и солей металлов переменной валентности. Белоновская Г. П., Долгоплоск Б. А., Тинякова Е. И.,** Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 12, 1478—1486

Исследована кинетика взаимодействия диенолов (диоксималеиновой (**I**) и аскорбиновой (**II**) к-т) с гидроперекисью изопропилбензола (**III**) в воде или водн. глицерине. При введении в систему солей металлов переменной валентности в конц-иях ~ 1 мол.% к конц-ии **III** р-ция значительно ускоряется; в кислой среде наиболее эффективна соль Мора, в щелочной — соли Cu. В системах, содержащих **II**, соли металлов эффективны в значительно меньших конц-иях, чем в системах, содержащих **I**. Ускоряющее действие солей металлов особенно велико при —15 и —35°, когда **III** практически не реагирует с диенолами. Р-ции восстановления и окисления солей Fe под влиянием **III** и **II** при 0° протекают практически мгновенно. В отсутствие солей металлов при т-ре $< 0°$ система, состоящая из **III** и диенола, не инициирует процесс полимеризации. Для полимеризации смеси дивинила со стиролом более эффективна система, содержащая **II**, чем система с **I**. Увеличение конц-ии соли Мора приводит к замедлению процесса полимеризации и в некоторых случаях к полному ингибированию вследствие быстрого израсходования компонентов системы. Влияние pH среды на процесс полимеризации в эмульсии аналогичен влиянию pH на кинетику взаимодействия в водн. р-рах. И. Верещинский

51488. **Виниловая полимеризация. XIV. Распад перекиси бензоила в присутствии ди-N-алкиланилинов. Имото, Такэмото** (ビニル重合に關する研究.第14報. N-ジアルキアニリンの存在下における過酸化ベンゾイルの分解反應. 井本稔, 竹本喜一). 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 136, 331—337 (японск.; рез. англ.)

Определены константы скорости 2-го порядка для р-ции взаимодействия перекиси бензоила с $C_6H_5NR_2$ (R-H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_8H_{17}, C_9H_{19}, $C_{10}H_{21}$) в р-ре C_6H_6 при 30° в отсутствие O_2. Скорость р-ции с $C_6H_5N(CH_3)_2$ в атмосфере N_2 выше, чем в атмосфере O_2 или воздуха. Сообщение XIII см. РЖХим, 1957, 27054. Р. Милютинская

51489. **Полимеризация винилацетата под действием азосоединений. I. Смешанный инициатор 2,2-нитрил азоизомасляной кислоты и сульфиновая кислота. Имото, Укида** (アゾ化合物による酢酸ビニルの重合.第1報. 2,2′-azo-bis-isobutyronitrile-スルフイン酸系觸媒について. 井本三郎,浮田純二). 高分子化學 Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1955, **12**, № 122, 235—239 (японск.)

Смешанный инициатор: 2,2-нитрил азоизомасляной к-ты (I) и *n*-хлорбензолсульфиновая к-та (II) — сильно ускоряет полимеризацию винилацетата при 45°. Влияние II проявляется, если мол. отношение II : I $<$ < 1. На основании полярографич. исследования р-ции между I и II сделан вывод, что влияние смешанного инициатора связано с радикальной р-цией между I и II.

Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 2, 1645. Eiichi Wada

51490. **О полимеризации винилхлорида. III. Полимеризация в присутствии различных инициаторов и смесей инициаторов. IV. Полимеризация в присутствии перекиси циклогексанона. Дануссо, Сианези** (Sulla polimerizzazione del clorure di vinile. III. Polimerizzazione in presenza d'iniziatori diversi e di miscele di iniziatori. IV. Polimerizzazione in presenza di perossidi di cicloesanone. Danusso F., Sianesi D.), Chimica e industria, 1955, **37**, № 3, 189—194; № 4, 278—282 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

III. Гравиметрическим и дилатометрич. исследованием скорости полимеризации (П) винилхлорида найдено, что наиболее эффективными инициаторами являются динитрил азоизомасляной к-ты и перекись лаурила, менее активными — перекиси *n*-хлорбензоила и бензоила. Скорость П во всех случаях пропорциональна $C^{1/2}$ (C — конц-ия инициатора).

IV. Установлено, что перекись (1-гидроперокси)-циклогексила, полученная окислением циклогексанона 30%-ной H_2O_2, обладает высокой инициирующей активностью при П винилхлорида. При глубине П 20—40%-ная энергия активации равна 6—7 *ккал/моль*, скорость П пропорциональна C. Присутствие O_2 ускоряет р-цию. Водн. фаза оказывает замедляющее действие. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 41349. Л. П.

51491. **Молекулярные веса при полимеризации акрилонитрила. Оньон** (Molecular weights in acrylonitrile polymerization. Onyon P. F.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 100, 19—23 (англ.; рез. нем., франц.)

Начальная скорость полимеризации V при 25° (инициатор — динитрил азоизомасляной к-ты) постоянна. Получены ур-ния: $V = 5{,}37 \cdot 10^{-4}\ c^{0{,}81}$ *моль/л сек* (c — конц-ия инициатора) и $1/P = 4{,}61 \cdot 10^{-8}\ c/V + 1{,}05 \cdot 10^{-5}$ (P — длина полимерных цепей). Определены константы $k\text{p}/k\text{o}^{1/2} = 0{,}051$ (k , k — константы скорости р-ций роста и обрыва цепи). См. также РЖХим, 1956, 58288. Х. Багдасарьян

51492. **Влияние обратимости реакции роста цепи на состав совместного полимера. Джоши** (The influence of depropagation on copolymer composition. Joshi R. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 10, B553—B556 (англ.)

Учет обратимости р-ций роста цепи приводит к следующим выражениям для констант совместной полимеризации $r_1 = (k_{11}/k_{12})[1 + (1/M_1)(k'_{12}/k_{21} - k'_{11}/k_{11})]$, $r_2 = (k_{22}/k_{21})[1 + (1/M_2)(k'_{21}/k_{12} - k'_{22}/k_{22})]$, где k и k' — константы скоростей р-ции роста цепи и обратной р-ции отщепления молекулы мономера (индексы 1 и 2 относятся соответственно к мономерам M_1 и M_2). Применимость выведенного ур-ния подтверждена на примере совместной полимеризации стирола и фумаронитрила (Fordyce, Ham, J. Amer. Chem. Soc., 1951, **73**, 1186). А. Праведников

51493. **О полиметилметакрилате, привитом на каучуке. Длина боковых цепей. Бандре, Кобринер** (Sur le caoutchouc greffé par le polyméthacrylate de méthyle. Longueur des chaînes latérales. Banderet Albert, Kobryner Waldemar), C. r. Acad. sci., 1957, **244**, № 5, 604—606 (франц.)

Озонирование на холоду в р-ре хлороформа привитого сополимера НК и метилметакрилата приводит к деструкции НК и почти не затрагивает молекул полиметилметакрилата (**I**), в результате чего удалось установить, что мол. вес (M) боковых цепей **I**, привитых на НК, составляет 350 000 (найдено из данных по вязкости), в то время как M чистого **I**, образующегося вместе с привитым сополимером, составляет 418 000. Н. Платэ

51494. **Фосфониевые полимеры. Часть I. Совместная полимеризация диэтилвинилфосфоната и стирола. Аркус, Маттьюс** (Phosphonic polymers. Part I. The copolymerisation of diethyl vinylphosphonate and styrene. Arcus C. L., Matthews R. J. S.), J. Chem. Soc., 1956, Nov., 4607—4612 (англ.)

Исследована совместная полимеризация стирола (I) и диэтилвинилфосфоната (II) при 80—154°; инициатор — *трет*-бутилгидроперекись. Для определения состава полученные полимеры окислялись хлорной к-той и содержание Р (в виде ортофосфата) определялось по модифицированному методу Аллена (Allen, Biochem. J., 1940, **34**, 858). Из полученных данных рассчитаны константы совместной полимеризации $r_1 = 3{,}25$ и $r_2 = 0$ (116°). Повышение т-ры или увеличение конц-ии инициатора практически не влияет на состав полимера, но заметно снижает характеристич. вязкость образующихся полимеров. Глубина превращения, достигаемая за 11 час., проходит через максимум при 112° и при дальнейшем повышении т-ры быстро падает. К снижению глубины превращения (за 11 час.) приводит также и повышение конц-ии инициатора. Изменение состава исходной смеси **I** : **II** от 1 до 9 изменяет содержание Р в полимере от 4,5 до 1,5%. Характеристич. вязкость увеличивается при увеличении содержания **I** в полимере. Методом светорассеяния определены мол. веса полученных полимеров (14 300—55 600). А. Праведников

51495. К теории распада цепных молекул. III. Об однозначном доказательстве статистического распада. Кестнер (Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen. III. Über den eindeutigen Nachweis des statistischen Zerfalls. Kästner Siegfried), Kolloid-Z., 1957, **151**, № 1, 24—27 (нем.)

Показано, что измерения средней степени полимеризации недостаточны для однозначного доказательства определенного механизма распада. В общем случае необходимо знать изменение во времени общей функции распределения. Сообщение II см. РЖХим, 1957, 15595. Резюме автора

51496. О химии активных молекул, образующихся при механической деструкции полимеров. Берлин А. А., Докл. АН СССР, 1956, **110**, № 3, 401—403

Рассмотрение имеющихся в литературе данных об образовании макрорадикалов и макроионов при механич. деструкции полимеров приводит автора к выводу о необходимости развития механич. химии высокомолекулярных соединений. А. Праведников

51497. Термическая деполимеризация полистирола. Часть I. Механизм реакции. Грасси, Керр (The thermal depolymerization of polystyrene. Part I. The reaction mechanism. Grassie N., Kerr W. W.), Trans. Faraday Soc., 1957, **53**, № 2, 234—239 (англ.)

При термич. деструкции полистирола (280—320°) в начальной стадии наблюдается резкое снижение мол. веса полимера, которое в дальнейшем, после выделения ~ 30% летучих продуктов (ЛП) заметно замедляется. Скорость образования ЛП проходит через максимум при глубине р-ции ~ 30%. Отношение кол-ва немономерных продуктов к кол-ву мономера в ЛП, в ходе р-ции остается потоянным и равным 1,6—2,0. Полученные результаты указывают, по мнению авторов, на наличие в полимере слабых звеньев, распад которых с последующим диспропорционированием приводит к образованию стабильных молекул. Образование ЛП происходит или в результате отщепления молекул мономера от полимерного радикала, имеющего свободную валентность на конце цепи, или в результате внутримолекулярной передачи цепи вблизи конца цепи с последующим отщеплением ди-, три-, тетра- или пентамера. Длина кинетич. цепи р-ции отщепления молекул мономера ~ 10^3. Межмолекулярная передача цепи при деполимеризации полистирола, по мнению авторов, практически не происходит. А. Праведников

51498. Деградация высокополимеров ультразвуковыми волнами. Мостафа (Degradation of addition polymers by ultrasonic waves. Mostafa M. A. K.), J. Polymer Sci., 1956, **22**, № 102, 535—548 (англ.; рез. франц., нем.)

При помощи матричной алгебры дано общее решение кинетич. ур-ний деградации высокополимерных молекул как для однородных цепей, так и для цепей с заданным начальным распределением по числу звеньев. Автор приходит к выводу, что средневесовая длина цепи в конце деградации зависит от начальной средней длины цепи и что число молекул к концу деградации слегка уменьшается по мере увеличения длины цепи от мономера до некоторой промежуточной длины цепи. Эти выводы отличаются от результатов предложенной ранее теории (Jellinek H. H. G., White G., J. Polymer Sci., 1951, **6**, 745, 757). Резюме автора

51499. Химическая активность полиметилметакрилата, облученного γ-излучением. Уолл, Браун (Chemical activity of gamma-irradiated polymethyl methacrylate. Wall Leo A., Brown Daniel W.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **57**, № 3, 131—136 (англ.)

Полиметилметакрилат (I), предварительно облученный в вакууме (10^7 *рентген*), способен инициировать полимеризацию метилметакрилата (II) при низких т-рах (29°). При термич. деструкции при 125° предварительно облученного полимера наблюдается резкое увеличение выхода летучих (первая цифра — необлученный полимер, вторая — облученный; моль · 10^3 на 1 *кг* полимера): H_2 0,78, 4,67, **II** 11,7, 45,6. Полученные результаты указывают на образование в ходе облучения в полимере долгоживущих свободных радикалов, конц-ия которых оценивается авторами ~ 10^{-5} *моль/л*. При облучении на воздухе в полимере накапливаются перекисные группировки (~ 10^{-3} *моль/л*), распад которых приводит к разрыву связей С—С в основной цепи полимерной молекулы. Отмечается, что скорость распада этих группировок заметно увеличивается при введении в систему *трет*-бутилкатехола. А. Праведников

51500. Радиационная защита в сополимерах изобутилена и стирола. Александер, Чарлсби (Radiation protection in copolymers of isobutylene and styrene. Alexander P., Charlesby A.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1180, 136—145 (англ.)

Исследовано действие излучения атомного реактора на сополимеры изобу илена (20—80%) со стиролом (I). Сначала сополимер деструктирует, причем степень деструкции тем выше, чем ниже содержание **I** (при данной дозе), а затем частично сшивается в гель. Указывается, что даже при 80% **I** в полимере не удается получить полностью нерастворимый полимер. Высказано предположение, что защитное действие стирольных звеньев распространяется только на 1—2 ближайшие изобутиленовые единицы. С помощью хим. анализа облученных полимеров показано, что изобутиленовые и стирольные звенья распределены в полимере по закону случая. А. Праведников

51501. Влияние химической структуры виниловых полимеров на сшивание и деструкцию под действием ионизирующей радиации. Миллер, Лотон, Балуит (Effect of chemical structure of vinyl polymers on crosslinking and degradation by ionizing radiation. Miller A. A., Lawton E. J., Balwit J. S.), J. Polymer Sci., 1954, **14**, № 77, 503—504 (англ.)

Из литературных данных и данных, полученных авторами, о действии ионизирующих излучений на высокополимеры высказано предположение, что деструкция полимерных молекул происходит в том случае, если эти молекулы содержат четвертичные углеродные атомы; молекулы, не содержащие таких углеродных атомов, при облучении сшиваются. Образование поперечной связи происходит в результате

рекомбинации двух радикалов, один из которых образовался в результате разрыва связи C—H под действием излучения, а второй — в результате отрыва водорода атомарным водородом от цепи, расположенной в непосредственной близости от места разрыва связи C—H. Указывается, что под действием излучения сшиваются полиэтилен, полиметилен, полипропилен, полистирол, полиакриловая к-та, полиметилакрилат, полиакриламид, поливинилалкиловые эфиры и полиметилвинилкетон; деструктируются — полиизобутилен, поли-α-метилстирол, полиметакриловая к-та, полиметилметакрилат и полиметакриламид. А. Праведников

51502. **Изменения в силиконовых полимерных жидкостях, вызванные излучением с высокой энергией. Чарлсби** (Changes in silicone polymeric fluids due to high-energy radiation. Charlesby A.), Proc. Roy. Soc., 1955, **A230**, № 1180, 120—135 (англ.)

При действии излучения атомного реактора или γ-излучения Co^{60} на полидиметилсилоксан происходит сшивание последнего с образованием нерастворимого прозрачного аморфного каучукоподобного в-ва. В случае излучения реактора единица дозы (10^{17} медленных нейтронов на 1 *см*² + сопутствующие им быстрые нейтроны и γ-лучи) образует поперечные связи у 2,2% мономерных единиц; в случае γ-излучения Co^{60} на образование 1 поперечной связи затрачивается 32 *эв.* А. Праведников

51503. **Исследование окисления высокополимеров. I. Измерение скорости абсорбции кислорода полиэтиленом с помощью пружинных весов. II. Эффект ингибирования реакции окисления полиэтилена фенил-β-нафтиламином. Кавамацу, Харада** (高分子の酸化の研究.第 1 報.スプリングバランスによるポリエチレンの酸素吸收速度.第 2 報.フエニル.ベーター.ナフチラミンのポリエチレンに對する酸化防止効果. 川松俊治, 原田豊), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High. Polym., 1956, **13**, № 135, 456—460; № 139, 491—496 (японск.; рез. англ.)

I. Скорость абсорбции O_2 полиэтиленом, измеренная с помощью вольфрамовых пружинных весов, пропорциональна корню квадратному из давления O_2. При низких т-рах наблюдается значительный индукционный период. Энергия активации E равна 29 *ккал/моль* при т-рах $< 130°$ и 14 *ккал/моль* при т-рах $> 130°$. E определены без учета диффузии O_2 через образцы и образования летучих продуктов, содержащих главным образом H_2O.

II. С помощью вольфрамовых пружинных весов исследовано влияние фенил-β-нафтиламина (I) на окисление полиэтилена. Индукционный период при 116° пропорционален lg конц-ии I и линейно растет с т-рой (125—145°). Скорость окисления падает с уменьшением конц-ии I. Энергия активации E равна 35 *ккал/моль* при т-рах $< 130°$. При т-рах $> 130°$ $E = 15$ *ккал/моль*. E вычислена из кажущихся констант скорости абсорбции O_2. Скорость диффузии O_2 пропорциональна корню квадратному из давления O_2. Резюме авторов

51504. **Математический анализ кинетики реакций поликонденсации — деполиконденсации. Тан Ао-цин, Цзян Юань-шэн** (縮聚-裂解反應動力學的理論分析.唐敖慶,江元生), 化學學報, Хуасюэ сюэбао, Acta Chem. sinica, 1956, **22**, № 4, 271—287 (кит.; рез. англ.)

Дан в наиболее общей форме математич. анализ кинетики р-ций поликонденсации — деполиконденсации. Рассмотрены 3 различных типа р-ций: 1) между молекулами AB и AB; 2) между молекулами AA и BB; 3) между молекулами AA и BC. Из резюме авторов

51505. **Полимеры акролеина. Сообщение IV. Получение, свойства и молекулярный вес ацеталей полиакролеина. Шульц, Фаут, Керн** (Polymere Acroleine. IV. Mitt. Herstellung, Eigenschaften und Molgewichte von Acetalen polymerer Acroleine. Schulz Rolf C., Fauth Heinrich, Kern Werner), Makromolek. Chem., 1956, **21**, № 3, 227—235 (нем.; рез. англ.)

Изучалась р-ция полиакролеинов с рядом спиртов (метанол, этанол, *н*-пропанол, *н*-бутанол, β-хлорэтанол, этиленгликоль и др.). Катализаторами служили HCl, $CaCl_2$, *n*-толуолсульфокислота, диалкилсульфат и др. Полученные ацетали хорошо растворимы в бензоле, ацетоне и пиридине. При нагревании в присутствии к-т, а также при длительном хранении ацетали расщепляются с выделением исходных компонент. Вискозиметрич. и осмотич. измерения показали, что ацетали, а следовательно, и исходные полиакролеины являются высокомол. в-вами, средние степени полимеризации которых доходят до 1500 и более. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 23296. М. Мосевицкий

51506. **Физические свойства 2,4,6-три-(диметиламинометил)-фенолтриацетата. Бонди, Парри** (Physical properties of 2,4,6-tri-dimethylaminomethylphenol triacetate. Bondi A., Parry H. L.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 10, 1406—1411 (англ.)

Исследована диссоциация 2,4,6-три-(диметиламинометил)-фенолтриацетата (I), применяемого для вулканизации эпоксисмол, в неводн. средах при 20—80°. Диссоциация I на ионы в р-ре незначительна (0,01—0,1%) и практически не зависит от т-ры. Степень диссоциации на свободный амин и свободную к-ту в расплаве или в р-ре равна 20—25% при 80°; в то же время степень диссоциации этого соединения, оцененная из данных по скоростям вулканизации при 80°, превышает 70%. Это расхождение связано, по мнению авторов, с тем, что скорость вулканизации определяется не степенью диссоциации I на к-ту и амин, а скоростью удаления к-ты из I в процессе этерификации. А. Праведников

51507. **Определение индивидуальных циклических олигомеров в равновесных системах, состоящих из ε-капролактама и воды. Хейкенс** (Determination of the individual cyclic oligomers in equilibrium systems from ε-caprolactam and water. Heikens D.), Recueil trav. chim., 1956, **75**, № 9-10, 1119—1204 (англ.)

Содержание циклич. димеров, тримеров и тетрамеров в равновесной системе ε-капролактам — вода определено с помощью фракционной возгонки в вакууме метанольного экстракта, свободного от циклич. мономера и линейных олигомеров. Соотношение между циклич. димерами, тримерами и тетрамерами в этой системе равно 2 : 1 : 2 при 221,5° и 5 : 2 : 7 при 253,5°. Бóльшую стабильность димеров и тетрамеров по сравнению с тримерами автор объясняет тем, что в циклах, состоящих из четного числа мономерных единиц, все амидные группы участвуют в образовании внутренних водородных связей. А. Праведников

51508. **Строение и свойства продуктов конденсации мочевины и ацетальдегида. Шеффер, Цихман, Кунце** (Untersuchungen über Aufbau und Eigenschaften von Harnstoff-Acetaldehyd-Kondensaten. Scheffer F., Ziechmann W., Kuntze H.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3, 52—58 (нем.)

Обзор. Библ. 20 назв. Л. Ф.

51509. **Реакция в эмульсии. I. Щелочное омыление полиакриловых эфиров. II. Щелочное омыление поливинилацетата. Окамура, Мотояма, Тода, Нисияма** (乳濁液に於ける化學反應.第 1 報.ポリアクリル酸メチルのアルカリ鹼化.第 2 報.ポリ酢酸ビニルのアルカリ鹼化. 岡村誠三, 本山卓彥, 戸田卓男, 西山富弘), 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 1, 31—33, 33—35 (японск.)

I. Проводили полимеризацию акриловых эфиров при 70° в течение 5 час. в присутствии детергента (1% к р-ру) и $(NH_4)_2S_2O_8$ (1% к мономеру); полученную эмульсию полимера разбавляли до 10%. Изучали омыление эмульсии при 30, 60 и 100°. Р-ция 2-го порядка по отношению к конц-ии эфира и щелочи; ур-ние Аррениуса не применимо. Константа скорости омыления эмульсий с более крупными частицами (диаметр частиц измеряли по мутности) больше.

II. Эмульсию поливинилацетата, полученную воздействием на мономер (10%) т-ры 65° в течение 4 час. в присутствии катионного детергента (0,5% к р-ру) и $K_2S_2O_8$ (1% к мономеру), омыляли NaOH при 1,6 и 10° в продолжение до 10 час. Р-ция омыления 2-го порядка по отношению к конц-ии эфира и щелочи. Кажущаяся константа скорости обратно пропорциональна радиусу частиц эмульсии. Энергия активации р-ции 18,4 *ккал/моль.*

Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 3, 1414. Katsuya Jnouye

51510. Исследование в области низкомолекулярной полимеризации. Сообщение 1. Взаимодействие некоторых простых виниловых эфиров с четыреххлористым углеродом. Шостаковский М. Ф., Богданова А. В., Зверов М. М., Плотникова Г. И., Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1956, № 10, 1236—1242

Исследованы условия взаимодействия CCl_4 с винилфениловым (**I**), винилбутиловым (**II**) и винилэтиловым (**III**) эфирами в присутствии перекиси бензоила (**IV**). **I** — **II** способны реагировать с CCl_4 с образованием как тетрахлорпропиловых эфиров (ТХПЭ), так и полимерных продуктов (ПП), в зависимости от условий р-ции. ТХПЭ получают с хорошими выходами при соотношении **I**—**III** и CCl_4, равном 1 : 4 и 1 : 2. С увеличением кол-ва **I** — **III** выход ТХПЭ уменьшается, выход полимера — возрастает. Строение ТХПЭ доказано гидролизом. Подвижность атома хлора в α-положении в ТХПЭ подтверждают замещением его на алкоксигруппу и выделением диэтилового ацеталя 1,1,1-трихлорпропионового альдегида (**V**). ПП представляют собой прозрачные, бесцветные или слабо окрашенные в-ва, вязкие в случае **II** и **III** и твердые в случае **I**. В ПП из **I** на 1 молекулу CCl_4 приходится 4—5 молекул **I**, а в ПП из **II** — 41 молекула **II**. Из 0,4 моля CCl_4, 0,1 моля **I** и 0,0045 моля **IV** при перемешивании (70—75°, 2 часа) получают 1,1,1,3-тетрахлорпропилфениловый эфир (**VI**), выход 95,3%, т. кип. 145—145,5°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,5432, d_4^{20} 1,3976, и 1,5 *г* ПП. Перечисляются исходный виниловый эфир, мол. соотношение (**I** — **III**): CCl_4, максим. т-ра р-ции в °С, выход ТХПЭ в %, выход ПП в %: **I**, 1 : 4, 75, 95,3, 2,0; **I**, 1 : 3, 85, 88,5, 5,5; **I**, 1 : 2, 95, 80,1, 7,7; **I**, 1 : 1, 115, 69,4, 23,6; **I**, 4 : 1, 110, 0,0, 56,8; **I** 4 : 1, 90, 0,0, 58,3; **I**, 6 : 1, 120, 0,0, 42,0; **II**, 1 : 4, 100, 81,2, 5,6; **II**, 1 : 2, 95, 75,4, 8,4; **II**, 1 : 1, 70, 55,1, 15,8; **II**, 4 : 1, 97, 13,7, 67,0; **II**, 6 : 1, 70, —, 45,4; **III**, 1 : 4, 75, 78,6, 1,2; **III**, 1 : 2, 90, 84,2, 2,2; **III**, 1 : 1, 124, 72,3, 4,2; **III**, 4 : 1, 65, 8,0, 53,3; **III**, 6 : 1, 65, 2,4, 63,5. Р-ции проводят или как в случае **VI** или в ампулах. 1,1,1,3-тетрахлорпропилбутиловый эфир, т. кип. 96,5—98,5°/6 *мм*, $n^{20}D$ 1,4695, d_4^{20} 1,2585. 1,1,1,3-тетрахлорпропилэтиловый эфир (**VII**), т. кип. 72,5°/8 *мм*, $n^{20}D$ 1,4700, d_4^{20} 1,3472. Гидролизом **VI** получают фенол и дихлоракролеин, который выделяют в виде семикарбазона (**VIII**), т. пл. 164,5—165°. Из 0,12 моля спирта и 0,06 моля **VII** в 6 *мл* CCl_4 получают **V**, выход 90%, т. кип. 80—81°/9 *мм*, $n^{20}D$ 1,4450, d_4^{20} 1,1836. 1,6 *г* **V** кипятят 1 час с 5 *мл* 2%-ной HCl, выход **VIII** 83,4%, т. пл. 165,0°. С. Виноградова

51511. Изучение этиленсульфида. I. Полимеризация этиленсульфида. Ота, Кондо, Ои (エチレンサルファイドに關する硏究.第 1 報.エチレンサルファイドの重合について.大田正樹,近藤朝士, 大井 合一), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 10, 985—987 (японск.)

Из $ClCH_2CH_2OH$, KCNS и NaOH получают этиленсульфид (I). С рядом в-в **I** дает полимеры (ПЛ) по схеме: $n\mathrm{SCH_2CH_2} + XY = X(SCH_2CH_2)nY$, где n = от 5 до 15 в зависимости от природы XZ. В случае NH_3 мол. вес. ПЛ при уменьшении конц-ии NH_3 от 24 до 2% возрастает с 878 до 947. К 150 *мл* воды, 20 *г* NaOH и 50 *г* KCNS добавляют 40 *г* $ClCH_2CH_2OH$, оставляют при 0° на 24 часа. Из верхнего слоя получают 8 *г* **I**, т. кип. 54—55°, $n^{18}D$ 1,4914, который с NaOH в CH_3OH через 24 часа при ~ 20° дает ПЛ, т. пл. 182—185°. К $^1/_{30}$ моля **I** в 20 *мл* CH_3OH добавляют $^1/_{30}$ XZ, оставляют на 24 часа при ~20°, промывают 100 *мл* воды и 50 *мл* горячего CH_3OH и сушат 5 час. в вакууме над P_2O_5 при 70—80°. Перечисляются XZ, т. пл. в °С, n : NH_3, 163—168; 14; пиперидин, 97—98, 7; HCl (к-та), 91—96, 5; гидразин, 135—140, 15; пиридин, 188, —; CH_3NH_2, 150—156, 15; этилендиамин, 163—165, 15. Н. Швецов

51512. Синтез и полимеризация нитропентена. Асахара, Миёси (エトロペンテンの合成および重合.淺原照三, 三好淑子), 生產硏究, Сэйсан кэнкю, 1955, **7**, № 3, 21 (японск.)

Конденсацией масляного альдегида (**I**) с CH_3NO_2 получают 1-нитропентанол-2 (**II**), который при дегидратации переходит в 1-нитропентен-1 (**III**). При добавлении 0,1—0,5 н. р-ра. К в CH_3OH **III** полимеризуется на ~ 50%. В полимер входит 6 молекул **III**, с другими катализаторами этот полимер не образуется. К р-ру 29 *г* CH_3NO_2 и 35 *г* **I** в 15 *мл* CH_3OH добавляют 1—2 *мл* 6 н. водн. NaOH и нагревают 30 мин., получают **II**, выход 85%, т. кип. 89—91°/5 *мм*, $n^{20}D$ 1,4435, d_4^{20} 1,0556. **II** перегоняют в вакууме над P_2O_5, получают **III**, выход 80—90%, т. кип. 70°/15 *мм*, $n^{20}D$ 1,4510, d_4^{20} 0,9943. Приведены ИК-спектры **II**, ацетата **II** и **III** и УФ-спектр **III**. Н. Швецов

51513. Неизученные высокомолекулярные соединения. Ода (未開發の高分子化學 . 小田良平), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **11**, № 9, 66—67 (японск.)

Кратко рассмотрены возможности синтеза новых высокомолекулярных соединений типа XRY, где R = $(CH_2)_x$; C_6H_4; $(CH_2)_nZ(CH_2)_m$, а Z = O, S, NH; X и Y = OH, NH_2, COOH, N=C=O; CH=CO; $CHCH_2O$; CH_2=CHCO; CH_3COCH_2CO или $C_2H_5OOCCH_2CO$. Л. Я.

51514. О некоторых полимерах соединений с пропениловой цепью. О полимерах изосафрола и анетола. Ратту, Сеччи (Su alcuni polimeri di composti a catena propenilica. Sui polimeri dell'isosafrolo e dell'anetolo. Rattu A., Secci M.), Rend. Seminar. Fac. sci. Univ. Cagliari, 1956, **26**, № 1-2, 118—122 (итал.)

Обработкой изосафрола (**I**) и анетола (**II**) $AlCl_3$ получены их насыщ. тетрамеры. К 20 *г* свежеперегнанного **I** в 70 *г* безводн. эфира порциями добавляют 10 *г* $AlCl_3$; после 30 мин. обработки кипятят смесь 12 час., отгоняют эфир, промывают водой, растворяют в C_6H_6, высаживают петр эфиром и получают ~ 6 *г* тетрамера **I**, т. пл. 150—253°, мол. в. (по Расту) 655,3. Действием 15 *г* $AlCl_3$ на 50 *г* **II** в 50 *мл* эфира получают 10 *г* тетрамера **II**, т. пл. 165—190°, мол. в. (по Расту) 580. Л. Песин

51515. Из области высокомолекулярных соединений. Сообщение 81. О смешанных полиамидах, содержащих глутаровую или пимелиновую кислоты. Коршак В. В., Фрунзе Т. М. (グルタル酸またはピメリン酸を含有する混合ポリアミドについて.Korshak V.V., Frunze T. M.), ソ連經濟化學工レ業ポート, Сорэн кэдзай

рэпото; Рапорт хим. пром-сти, 1956, № 11, 37—52 (японск.)

Перевод. см. РЖХим, 1957, 8329.

51516. **Исследования в области синтеза полиамидов. I. Поликонденсация диметилполиметилендиаминов с фталевой кислотой. Масуда** (ポリアミドの合成研究.第1報. N_1N'ジメチルポリメチレンジアミンとフタル酸との重縮合 . 増田幸夫), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 124, 356—361 (японск.)

Гексаметилендиамин (**I**) превращают в N,N'-ди-*n*-толуолсульфопроизводное (**II**), метилируют CH_3J, омыляют, выделяют N,N'-диметилгексаметилендиамин (**III**) и получают его соль с фталевой к-той (**IV**) (**IV** — соль). Аналогичным путем из $NH_2CH_2CH_2NH_2$ получают $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$ (**V**) и соль (**V**) и фталевой к-ты (**VI**) (**VI** — соль). Исследована зависимость поликонденсации **IV** от т-ры и продолжительности р-ции. К 245 *г* *n*-$CH_3C_6H_4SO_2Cl$ в 250 *мл* эфира и 250 *мл* воды при 0° добавляют за 1 час 50 *г* **I**, растворенного в 12%-ном водн. р-ре 1,7 моля KOH и оставляют на 3—4 часа при 20°; получают **II**, выход 85%, т. пл. 151—152° (из CH_3OH). К 150 *г* **II** в 105 *г* 32%-ного водн. NaOH и ~ 1 *л* CH_3OH добавляют при 0° 115 *мл* CH_3J и оставляют на ночь; получают N,N'-диметилгексаметилен-ди-*n*-толуолсульфамид (**VII**), выход 40%, т. пл. 145—147° (из лед. CH_3COOH). Р-р 100 *г* **VII** в 200 *мл* 98%-ной H_2SO_4 и 40 *мл* воды нагревают 7 час. при 140—145°, затем выпавший осадок обрабатывают 32%-ным водн. NaOH и продукт р-ции обрабатывают конц. HCl. Получают дихлоргидрат **III**, выход 98%, т. пл. 243—245° (из сп.); **III**, т. кип. 203—205°. **IV** получают из 1 моля **III** и 1 моля фталевой к-ты, выход 98%, т. пл. 80—85° (из CH_3OH, эф.); **V**, т. кип. 119—120°; ди-*n*-толуолсульфопроизводное **V**, т. пл. 165—166°, выход 76%; дихлоргидрат **V**, т. пл. 234—236°; **VI**, т. пл. 130—140°. 1 *г* **IV** полимеризуют нагреванием в стеклянной трубке без р-рителя. При 200° мол. вес полимера достигает максимума через 4 часа (12000), а затем снижается, при 250° наибольший мол. вес наблюдается через 4 часа (5000), а при 300° через 3 часа (1200); при 360° полимеризация не идет. Н. Швецов

51517. **Синтез монотозилового эфира целлюлозы и его оксиэтилирование. Климова О. М., Семенова Э. В.,** Сб. студ. работ Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, Л., 1956, 121—125

При действии окиси этилена (**I**) в присутствии NaOH на *n*-толуолсульфокислый эфир целлюлозы (**II** — эфир) со степенью замещения 0,87 получен смешанный эфир, содержащий 12 оксиэтильных групп (ОЭГ) на 100 глюкозных остатков (ГО). Оксиэтильный эфир, полученный в аналогичных условиях из целлюлозы, содержал 103 ОЭГ на 100 ГО. Так как сульфогруппа во **II** находится у $C_{(}$, то очевидно, что в щел. среде **I** присоединяется преимущественно к свободным первичным гидроксильным группам целлюлозы. И. Лишанский

51518. **О строении алкилцеллюлозы и к вопросу о направленном замещении в частично алкилированной целлюлозе. Хесс, Хёйман, Лейпольд** (Über die Konstitution der Alkalicellulose und zur Frage der gerichteten Substitution bei partiell alkylierter Cellulose. Hess Kurt, Heumann Karl E., Leipold Richard), Liebigs Ann. Chem., 1955, **594**, № 2, 119—136 (нем.)

В связи с вопросом о направленном замещении в алкалицеллюлозе (АЦ) при ксантогенировании авторы подробно изучили р-цию метилирования АЦ йодистым метилом (Sugihara J. M., Wolfrom M. L., J. Amer. Chem. Soc., 1949, **71**, 3509). Полной идентификацией всех сахаров расщепления метилцеллюлозы (хроматография на бумаге) и сравнением эксперим. данных с расчетными (Spurlin, J. Amer. Chem. Soc., 1939, **61**, 2222) установлено, что для частично метилированной целлюлозы (Ц) в первом приближении имеет место статистич. распределение заместителей. При гидролизе продуктов метилирования (ПМ), полученных из осажденной Ц и из волокнистой (рами), найдены практически одинаковые смеси метилсахаров и незамещ. глюкозы. Состав сахаров расщепления для ПМ, полученных из АЦ с низкой конц-ией щел. ванны (6%) и с высокой, также практически одинаков (20—35% моно-, 10—25% ди-, 5—15% триметилглюкоз). Показано, что кол-во образовавшихся при метилировании метоксильных групп полностью соответствует наличию Na в АЦ. Авторы полагают, что связь NaOH в Ц основана на дипольных силах и этим объясняют образование всех возможных метилсахаров. На основе строения АЦ, как дипольного соединения, обсуждается механизм р-ции. Делается вывод о причинах затрудненности направленной р-ции метилирования в решетке АЦ, где большую роль играют процессы диффузии. Результаты метилирования АЦ йодистым метилом сравнивают с данными по метилированию препаратов Ц диазометаном (см. РЖХим, 1955, 29080) и диметилсульфатом. Расщепление ПМ проводили 1,5%-ным р-ром хлористого водорода в CH_3OH и для сравнения — 41%-ной HCl. Хроматографией на бумаге (р-ритель: *н*-бутанол — вода — уксусная к-та; 4 : 5 : 1; нисходящий метод, 17 час.; проявление анилинфталатом) дифференцированы глюкоза, монометилглюкозы (нераздельно), диметилглюкозы (только со слабым разделением 2 пятен) и триметилглюкоза. Посредством электрофореза на бумаге (pH 8, 110 *в*, 2 *ма*, ~20°, 4—6 час.) доказано наличие 2,3- и 3,6-диметилглюкоз и идентифицирована 2-монометилглюкоза. Е. Лукина

51519. **Ацетилирование оксицеллюлозы. Фудзимура** (オキシセルローズの酢化について. 藤村敏一), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1955, **12**, № 123, 315—321 (японск.)

Исследована зависимость ацилирования оксицеллюлозы (McGee и др., J. Amer. Chem. Soc., 1947, 69, 355) от характера предварительной обработки сырья, времени и т-ры ацетилирования и от состава ацетилирующей смеси. Результаты опытов и свойства полученных в-в представлены в виде 5 таблиц и 6 графиков. Приведена растворимость продуктов р-ции и в-в, полученных при их омылении в ацетоне, спирте, $CHCl_3$, CH_3COOH, пиридине, *м*-крезоле, C_4H_9OH и смеси $CHCl_3$ и спирта (1 : 3). Н. Швецов

51520. **Лигнин. V. Ванилоилмуравьиная кислота из продуктов щелочного расщепления лигносульфонатов. Гленни, Текленберг, Ривилл, Мак-Карти** (Lignin. V. Vanilloylformic acid from alkaline cleavage of lignin sulfonates. Glennie D. W., Techlenberg H., Reaville E. T., McCarthy Joseph L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, **77**, № 9, 2409—2412 (англ.)

В результате щел. расщепления лигносульфонатов (**I**) в присутствии CuO, наряду с различными в-вами фенольного характера выделена ванилоилмуравьиная к-та (**II**). Р-р после щел. расщепления был подвергнут электрофорезу, в результате найдены ацетованилон (**III**), ванилин (**IV**), ванилиновая к-та (**V**) и **II**. После проведения р-ра через колонку с анионитом и вымывания р-ром бисульфата натрия, в вымывающем р-ре найдена **II**, идентифицированная с **II**, полученной из **III**. Высказывается мнение, что **II** выделенная в очень незначительных кол-вах (0,4%) является промежуточным продуктом превращения **I** в **V**, в то время как **III** является конечным продуктом превращения **I**. Для опыта брались Са-соль **I**, содер-

жащая: 3,97% H_2O, 8,26% OCH_3, 9,53% редуцирующих в-в (в пересчете на глюкозу), 6,62% CaO, 17,75% активных атомов водорода. Коэф. диффузии 14,8 *мм*² в день, максимум поглощения УФ-света при 2800 A. В смесь 2330 *г* $Cu(OH)_2$ и 1610 *г* NaOH в 10 *л* воды поместили 2300 *г* Ca-соли I и нагревали в автоклаве при 178° 4 часа. Полученный профильтрованный р-р подкислили до pH 1 и извлекли эфиром. Выделено 29,5 *г* в-ва. Приведены кривые электрофореза этого препарата, после повторного извлечения получено 9,9 *г* в-ва, его растворили в 1 *л* воды и пропустили через колонку с дуолитом А-2. После вымывания $NaHSO_3$ получили фракцию, содержащую **II** и **V**. Повторным проведением р-ра через анионит, насыщ. р-ром $NaHSO_3$, отделено **II** от **V**. После подкисления выделено 117 *мг* **II**, т. пл. 132—132,5° (из бзл.). Электрофоретич. подвижность **II** 1,06 ± 0,02 *см²/в час.* Получение **II** из **III**. Из 49,8 *г* **III** и 11,7 *г K* в абс. спирте, кипячением 12 час. с 40,2 *г* CH_3J_2 и 1 *г* Cu-порошка с последующим добавлением 40,2 *г* CH_2J_2 и 36 час. кипячением получен формальдегид-*бис*-ацетованилонацеталь (**VI**), выход 57%; окислением 29,1 *г* **VI** в 1200 *мл* воды и 190 *мл* 2 н. NaOH получена **II**, выход 67%; 2,4-динитрофенилгидразон **II**, полученной синтетически, плавится аналогично 2,4-динитрофенилгидразону **II**, полученному из продуктов щел. расщепления I. 0,392 *г* **II** подвергли метилированию $(CH_3)_2SO_4$ в присутствии щелочи, получено 0,39 *г* вератроилмуравьиной к-ты (**VII**), т. пл. 133—134° (из бзл.), строение которой доказано плавлением смеси ее с заведомой **VII**. Метилирование **VII** CH_2N_2 в эфире дало метилвератроилформиат (**VIII**), т. пл. 60—61° (из водн. сп.), проба плавления смеси с заведомым **VIII** депрессии не дала. При окислении 98 *мг* **II** в условиях щел. окисления I, с помощью смеси 12,4 *г* NaOH, 26,9 *г* $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и 69 *мл* воды в 130 *мм* стальном автоклаве при 178° (2 часа) получено 78 *мг* **II** и 13 *мг* **V**. Если окисление вести 3 часа, получают 59 *мг* **II** и 21 *мг* **V**. При аналогичном окислении **III** и смеси **III** и **IV**, **II** не выделено. УФ-спектры получены на спектрофотометре Бекмана, ИК-спектры на спектрофотометре Перкина — Элмера. Сообщение **IV** см. РЖХим, 1957, 41382. А. Юркевич

51521. Лигнин. VI. Определение молекулярного веса сульфонатов лигнина методом светорассеяния. Моаканин, Феличетта, Халлер, Мак-Карти (Lignin. VI. Molecular wieghts of lignin sulfonates by light scattering. Moacanin Jovan, Felicetta Vincent F., Haller Wolfgang, McCarthy Joseph L.), J. Amer. Chem. Soc., 1955, 77, № 13, 3470—3475 (англ.)

Водный р-р сульфонатов лигнина (СЛ) из древесины западного болиголова подвергли диализу и недиализуемые СЛ фракционировали методом осаждения спиртом. Фракции СЛ охарактеризованы по УФ-спектрам и по коэф. диффузии из р-ра в агаровый гель (J. Amer. Chem. Soc., 1949, 71, 2879). Для некоторых фракций СЛ определен средневесовой мол. вес (10^4—10^5) по методу светорассеяния (РЖХим, 1955, 5423). Обнаружена корреляция между величинами коэф. диффузии и мол. весом, которая объяснима при предположении, что молекулы СЛ в р-ре ведут себя как гибкие цепи, проницаемые для р-рителя. И. Лишанский

51522. Физико-химические исследования крахмалов. Часть III. Взаимодействие крахмалов и разветвленных α-1,4-глюкозанов с йодом; клапанный микровольтметр для дифференциального потенциометрического титрования. Андерсон, Гринвуд (Physicochemical studies starches. Part III. The interaction of starches and Branched α-1 : 4-glucosans with iodine; and a valve microvoltmeter for differential potentiometric titrations. Anderson D. M. W., Greenwood C. T.), J. Chem. Soc., 1955, Sept., 3016—3023 (англ.)

Посредством разработанного авторами микровольтметра для дифференциального потенциометрич. титрования (приведены схема и описание прибора) изучено взаимодействие препаратов крахмала различного происхождения с йодом (I), определено их «сродство к йоду» (СИ) и рассчитано содержание амилозы в препаратах крахмала. Исследовано также взаимодействие разветвленных α-1,4-глюкозанов (амилопектины и гликогены) с I. Найдено, что с увеличением средней длины цепи в них возрастает СИ. Часть II см. РЖХим, 1956, 29261. И. Лишанский

51523. Попытка получения гомогенной гемицеллюлозы из осиновой древесины. Милкс, Первес (Attempted preparation of a homogeneous hemicellulose from aspen wood. Milks J. E., Purves C. B.), J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78, № 15, 3738—3744 (англ.) (англ.)

С целью выделения индивидуальных в-в холоцеллюлозу (I) из осиновой древесины экстрагировали почти безводн. жидким NH_3 (20°, ∼ 100 *ат*). Остаток обработали водой, растворимую часть после переосаждения ацетилировали. Фракционированием ацетатов выделены в-ва, содержащие 1 остаток гексуроновой к-ты и 2 остатка 4-метилглюкуроновой к-ты (II), связанные с остатком D-ксилозы (III). При частичном гидролизе этих в-в получены альдотриуроновая к-та, $[\alpha]^{22}D + 46{,}9°$ (*c* 1,5; вода), построенная из остатка **II** и 2 остатков **III**. Выделена также другая альдотиуроновая к-та, $[\alpha]^{22}D + 81°$ (*c* 1,5; вода), неустановленного строения. При гидролизе продуктов метилирования одной из фракций I выделено 6,5% монометилксилоз, что указывает на значительную разветвленность молекулы I. И. Лишанский

51524. О метоксилсодержащих углеводах сосновой древесины. Хеглунд, Рихтценхайн, Дрюселиус (Über ein methoxylhaltiges Kohlenhydrat im Fichtenholz. Hägglund Erik, Richtzenhain Hermann, Dryselius Elisabeth), Chem. Ber., 1956, 89, № 2, 375—378 (нем.)

Из кислых продуктов гидролиза древесины сосны и холоцеллюлозы, полученной из сосны, были выделены хроматографич. путем углеводы, содержание до 6,5% OCH_3. Высказано предположение, что эти углеводы являются неочищ. метоксилсодержащими альдобионовыми к-тами. Описана методика получения холоцеллюлозы, проведения гидролиза, разделения полученных продуктов гидролиза на 9 фракций и анализ фракции, содержащей наибольшее кол-во CH_3O-групп. Т. Финкельштейн

51525. Исследование сравнительной реакционной способности гидроксильных групп целлюлозы. Деревицкая В. А., Козлова Ю. С., Роговин З. А., Сообщ. о научн. работах Всес. хим. о-ва им. Менделеева, 1955, вып. 3, 9—12

Изучалась сравнительная реакционная способность OH-групп целлюлозы (I) в р-циях образования метилового эфира целлюлозы в щел. и нейтр. средах. Метилцеллюлозу (II) с $\gamma \approx 100$ получают метилированием I CH_3J и диметилсульфатом в р-рах щелочи, четвертичного аммониевого и меднощел. оснований и метилированием I CH_2N_2 в эфире. Установлено, что в р-ции метилирования в щел. и нейтр. средах наибольшей реакционной способностью обладают вторичные гидро-OH-группы I. Структура I не влияет на распределение CH_3O-групп в II. Т. Финкельштейн

51526. Получение натриевых солей полиоксиэтиленалкилфеносульфокислот. Асахара, Такаги (ポリオキシエチレンアルキルフエノールスルホン酸ソーダの合成. 淺照原三, 高木行雄), 工業化學雜誌,

Корё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 4, 489—490 (японск.)

Конденсацией диизобутил-(I) или нонилфенола (II) с различными кол-вами окиси этилена (III) (150°; 0,5% безводн. CH_3COONa) получают полиоксиэтиленалкилфенолы (IV), в которых на 1 моль I приходится 1,54, 3,34 или 4,41 моля III или на 1 моль II приходится 1,32, 2,85 или 4,30 моля III. IV кипятят (6 час.) с $(CH_3CO)_2O$ в присутствии 1% безводн. CH_3COONa и перегонкой выделяют ацетильные производные I : 1,54 III, т. кип. 154—200°/2 *мм*; 1 : 3,34 III, т. кип. 190—240°/2 *мм*; I : 4,41 III, т. кип. 205—268°/1,5 *мм*; II : 1,32 III, т. кип. 158—200°/2 *мм*; II : 2,85 III, т. кип. 180—225°/2 *мм*; II : 4,30 III, т. кип. 200—280°/1,5 *мм*; выход 85—90%. Ацетильные производные сульфируют в CCl_4 при 2—5° добавлением избытка HSO_3Cl (1,5 часа) и перемешиванием (1,5 часа) при обычной т-ре. Полученные ацетильные производные полиоксиэтиленалкилфенолсульфокислот превращают в Na-соли подщелачиванием при 30° 40%-ным NaOH и омыляют р-ром NaOH в CH_3OH нагреванием (1 час) на водяной бане до Na-солей полиоксиэтиленалкилфенолсульфокислот, выход 60—70%. Приведены ИК-спектры полученных солей. Наибольшей поверхностной активностью обладает Na-соль сульфокислоты II : 2,85 моля III. Л. Яновская

51527. **Рациональный синтез циклического новолака, содержащего 8 циклов, и «сшитого» новолака, содержащего 10 циклов. Хантер, Тернер** (Rational synthesis of a cyclic octanuclear novolak and of a cross-linked decanuclear novolak. Hunter R. F., Turner C.), Chemistry and Industry, 1957, № 3, 72—73 (англ.)

Показано, что в процессе отверждения фенолформальдегидных и родственных им смол образуются структуры, аналогичные полученным при синтезе циклич. новолака, содержащего 8 циклов (I) и «сшитого» новолака, содержащего 10 циклов (II). I получают конденсацией эквимолекулярных кол-в *бис*-2-окси-3-(2′-окси-3′-метил-5′-метилолбензил)-5-метилфенолметана и *бис*-2-окси-3-(2′-окси-3′-метилбензил)-5-метилфенилметана. II синтезируют отщеплением CH_2O от спиртов, содержащих 10 циклов и полученных взаимодействием двух молекул новолака, содержащего 5 циклов, с CH_2O при нагревании в щел. среде. Структуры I и II подтверждены ИК-спектрами. С. Якушкина

51528. **Строение агара. Нанн** (The structure of agar. Nunn J. R.), S. Afric. Industr. Chemist, 1956, 10, № 10, 236—237 (англ.)

Приведен краткий обзор работ по выяснению строения агара. Найдено, что агар из *Gracilaria confervoides* в основном представляет собой неразветвленные цепи, состоящие из остатков агаробиозы, связанных 1→3 глюкозидными связями. Мол. вес ацетилированного агара составляет 34000—93000. И. Лишанский

51529 Д. **Некоторые вопросы кинетики ингибированной термополимеризации стирола. Тюдеш Ференц.** Автореф. дисс. канд. хим. н. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета, Л., 1956

51530 Д. **Влияние пространственных препятствий на свойства диеновых полимеров *цис*-строения. Хадсон** (The effect of steric hindrance on the properties of all-*cis* diene polymers. Hudson Robert Leslie. Doct. diss., Univ. Maryland, 1955), Dissert. Abstrs, 1955, 15, № 12, 2411—2412 (англ.)

Изучены свойства 3-метил-1,2-диметиленциклогексана (I) и 3,6-диметил-1,2-диметиленциклогексана (II), в которых CH_3-группы находятся в положении, максимально затрудняющем вращение. CH_3-группы в положениях 3 и 3,6 вызывают пространственные препятствия, не допускающие гомополимеризации. Однако сополимеры получены из I и II в смеси с 1,2-диметиленциклогексаном. Обрабатывают пентадиен-1,3 малеиновым ангидридом и этерификацией неочищ. аддукта, получают диэтиловый эфир 3-метил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты (III). III восстанавливают при помощи $LiAlH_4$ в диол, который ацетилированием превращают в диацетат 3-метил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты (IV). IV гидрируют до диацетата 3-метилгексагидрофталевой к-ты; последний при пиролизе дает I, выход 10,5%. Аналогично из гексадиена-2,4 получают II, выход 8,5%. Структура I и II подтверждена анализом, синтезом аддуктов по Дильсу — Альдеру и УФ-спектрами. Пиролизом диацетата 3,6-диметил-*цис*-Δ^4-тетрагидрофталевой к-ты получают 3,6-диметил-1,2-диметиленциклогексен-4, который дегидрированием превращают в пренитол $C_6H_2(CH_3)_4$, что также подтверждает строение углеродного скелета циклич. диенов. Получены сополимеры I и II при различных начальных соотношениях диенов. Строение сополимеров и долю присоединения в положения 1,2 определяли при помощи ИК-спектров. Сополимер, содержащий 86% I, несмотря на то, что он обладает меньшим объемом и менее симметричен, чем сополимер, содержащий 80% 4,5-диметил-1,2-диметиленциклогексана, имеет т-ру размягчения выше на 20°. Исходный продукт для синтеза ациклич. *цис*-полимера — 2,3-дикарбометоксибутадиен-1,3 (V) — получают гидролизом диацетилдициангидрина и последующей этерификацией образующейся диолдикислоты в диметиловый эфир α,α′-диметилвинной к-ты (VI). Действием CH_3COCl на VI получают диацетат, который при пиролизе дает V, выход неочищ. 8,3%. И. Цветкова

51531 Д. **Синтез и полимеризация эфиров альфа-хлоракриловой кислоты и исследование полученных полимеров. Боднар Э.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева, М., 1956

51532 Д. **Исследование термических превращений тетраметилэтилена и тетрахлорэтилена при высоких давлениях. Жулин В. М.** Автореф. дисс. канд. хим. н., Ин-т орган. химии АН СССР, М., 1956

51533 Д. **Синтез и исследование арилалифатических полиамидов. Аскаров М. А.** Автореф. дисс. канд. техн. н., Моск. хим.-технол. ин-т им. Менделеева, М., 1956

См. также разделы: *Каучук натуральный и синтетический. Резина, Синтетические полимеры. Пластмассы* **и рефераты**: Физ. св-ва высокополимеров 50470, 50897, 50907, 50940. Кинетика и механизм полимеризации 50776, 50811. Деполимеризация 50811. Хим. анализ 51574

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

51534. Ценность корреляционных вычислений при интерпретации аналитических результатов. Графф (De l'intérêt des calculs de corrélation dans l'interprétation des résultats analytiques. Graff Yves), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 436—440 (франц.)

На примере изучения зависимости между содержанием к-т и спирта в сидре показано значение статистич. методов. И. Леви

51535. Общий систематический ход открытия катионов IV и V аналитических групп. Ганчев Н. (Общ. системен ход за откриване катионите от IV и V аналитични групи. Ганчев Н), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, **4**, 311—326 (болг.; рез. русск., нем.)

Предложен новый ход открытия катионов IV и V аналитич. групп. Фильтрат после отделения катионов III группы, подкисляют соляной к-той и выпаривают до $\sim$30 *мл*. В случае наличия осадка его отфильтровывают. Если присутствует Ba^{2+} (желтый осадок при прибавлении к 1 *мл* р-ра избытка CH_3COONa и нескольких капель р-ра $K_2Cr_2O_7$), то р-р нагревают до кипения, прибавляют $\sim$2 н. H_2SO_4 и выпавший осадок отфильтровывают. К половине фильтрата прибавляют 20%-ный р-р K_2CO_3, свободный от солей Na, до нейтр. р-ции на лакмус + 1 *мл* избытка. Р-р кипятят до полного удаления NH_3 (если р-р при этом становится кислым по лакмусу, то добавляют еще 1 *мл* р-ра K_2CO_3), фильтруют и в фильтрате открывают Na^+ при помощи пиросурьмянокислого K (при наличии Mg^{2+} анализируемый р-р кипятят с KOH и фильтруют). Из второй половины фильтрата удаляют NH_3 кипячением с 20%-ным р-ром Na_2CO_3, свободным от солей K. В фильтрате открывают Mg^{2+} в виде $MgNH_4PO_4$ и K^+ после подкисления 20%-ной CH_3COOH в виде $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. Осадок карбонатов растворяют в 5—6 *мл* 10%-ной CH_3COOH. В 1-й части полученного р-ра открывают Sr^{2+} при помощи гипсовой воды. Из другой части р-ра осаждают Sr^{2+} избытком Na_2SO_4 в присутствии нескольких капель 10%-ного NaOH; в фильтрате открывают Ca^{2+} при помощи оксалата Na или аммония. Указанным методом открывают еще 0,0001 *г* Mg^{2+}, 0,0004 *г* Sr^{2+} и 0,0001 *г* Ca^{2+} (осадки появляются через некоторое время при потирании стенок пробирки стеклянной палочкой). Продолжительность анализа 1,5 часа. Н. Туркевич

51536. Обнаружение некоторых элементов в химических соединениях и минералах методом растирания. Бицан (Důkaz některých prvků v chemických sloučeninách a minerálech roztěrovou metodou. Bican Jaroslav), Přírod. vědy škole, 1956, **6**, № 9, 826—828 (чешск.)

Анализируемую пробу растирают с соответствующим реактивом (в некоторых случаях производят последующую обработку 1 каплей воды, NH_4OH или HCl) и обнаруживают элементы по возникновению характерного окрашивания. Реактивом для Al служит ализарин + 1 капля NH_4OH (светлокрасное окрашивание), для Fe(2+) — $K_3Fe(CN)_6$ (синее окрашивание) или диметилглиоксим + 1 капля NH_4OH (малиново-красное окрашивание), для Fe(3+) — $K_4Fe(CN)_6$ (синее окрашивание) или NH_4SCN (коричневокрасное окрашивание), для Cd(2+) — смесь $CuSO_4 + K_4Fe(CN)_6$ + сегнетова соль (1 : 10 : 20) + NH_4OH (сине-фиолетовое окрашивание) или Na_2S (желтое окрашивание), Bi — $KHSO_4 + Na_2SO_3$ (желтое окрашивание, переходящее в красное), для MoO_4^{2-} — $NH_4SCN + SnCl_2$ (красно-фиолетовое окрашивание), для вольфрамовой к-ты — $SnCl_2$ + HCl (синее окрашивание), для KJ — $PbSO_4$ + 1 капля воды (желтое окрашивание) или $(CH_3COO)_2Hg$ (красное окрашивание), для Sb — KOH (красно-оранжевое окрашивание), для Hg — KJ (оранжевое окрашивание). Н. Туркевич

51537. Старение осадков. Гу Ли-чжи (沉澱的陳化·顧里之), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1957, № 1, 10—13, 14 (кит.)

Обзорная статья. Сун Ин-чжу

51538. Количественная проба на примеси. IV. Изучение воспроизводимости результатов, полученных при осаждении. Часть III. Циммерман, Крог-Свендсен, Реймерс (Limit tests for impurities. IV. Investigations into the reproducibility of precipitation. Part III. Zimmermann J., Krogh-Svendsen E., Reimers F.), Analyt. chim. acta, 1957, **16**, № 1, 6—21 (англ.; рез. нем., франц.)

Ранее предложенные методы определения Ba^{2+}, Ca^{2+} и SO_4^{2-} усовершенствованы путем увеличения конц-ии SO_4^{2-} и применения в качестве затравок препаратов, полученных из р-ров, содержащих C_2H_5OH. Для определения SO_4^{2-} к 10 *мл* испытуемого р-ра прибавляют 1 *мл* 1 *М* $BaCl_2$, смесь встряхивают 10 сек. и наблюдают помутнение, образовавшееся через 5 мин. В качестве эталона употребляют смесь, полученную добавлением 1 *мл* 1 *М* $BaCl_2$ к 1 *мл* стандартного р-ра SO_4^{2-} (30 γ/*мл* SO_4^{2-} в 0,2 *М* HCl) и через 1 мин. 10 *мл* воды. Для устранения помех за счет NO_3^- и оксалата 1 *мл* 1 *М* $BaCl_2$ прибавляют к 5 каплям стандартного р-ра (100 γ/*мл* SO_4^{2-} в 30%-ном C_2H_5OH), встряхивают и через 1 мин. добавляют 10 *мл* нейтр. или кислого испытуемого р-ра и 1 *мл* 2 *М* HCl; помутнение наблюдают через 5 мин. Для определения Ba^{2+} 1 *мл* 0,1 *М* H_2SO_4 добавляют к 6 каплям стандартного р-ра Ba^{+2} (500 γ/*мл* Ba^{2+} в 89%-ном C_2H_5OH); через 1 мин. добавляют 10 *мл* испытуемого р-ра, встряхивают 10 сек. и наблюдают помутнение через 5 мин. В качестве эталона употребляют смесь из 1 *мл* 0,1 *М* H_3SO_4 и 1 *мл* стандартного р-ра Ba^{2+}, разбавленную после встряхивайия и 1-минутной выдержки водой до 10 *мл*. Для определения Ca^{2+} 4 капли стандартного р-ра Ca^{+2} (100 γ/*мл* Ca^{2+} в 89%-ном C_2H_5OH) добавляют к 1 *мл* 0,25 *М* $(NH_4)_2C_2O_4$, встряхивают, через 1 мин. добавляют 10 *мл* нейтр., слабо подщелоченного аммиаком или подкисленного уксусной к-той р-ра. Помутнение наблюдают через 5 мин. Эталоном служит 0,5 *мл* стандартного р-ра Ca^{2+}, разб. водой до 10 *мл*, с добавкой реактива для затравки; выдерживают 5 мин. Части I и II см. Acta pharmac. internat. suecica, 1950, **1**, 55; 139. Т. Леви

51539. Поведение окиси трехвалентного хрома при прокаливании ее в атмосфере различных газов. Михов (Върху отнасянията на хромиокиса при нагряване в атмосфере от различни газове. Михов М.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, **4**, 357—367 (болг.; рез. русск., нем.)

Для выяснения характера связи хромата в окиси Cr (3+) и зависимости кол-ва присутствующего хромата от т-ры и атмосферы прокаливания производили прокаливание $Cr(OH)_3$ при различных т-рах в атмосфере воздуха, O_2, H_2, N_2, CO_2 и в вакууме. Кол-во CrO_4^{2-} определяли фотометрированием окрашенного р-ра, образующегося при прибавлении дифенилкарбазила к водн. вытяжке обработанных осадков. Установ-

лено, что хромат в окиси Cr (3+) связан необратимо и содержание его уменьшается до следовых кол-в при прокаливании окиси Cr (3+) до 1000°. Хромат обнаружен в осадках окиси, прокаленных в любой атмосфере, включая H_2; в осадках окиси Cr (3+), прокаленных в вакууме, хромат не обнаружен. Предположено, что хромат образуется за счет адсорбированного небольшого кол-ва O_2, который не может быть вытеснен другими газами в обычных условиях. Т. Леви

51540. Контроль величины pH и использование щелочей. Анспак (pH value control and the use of alkalis. Anspach J. M.), Engr and Foundryman, 1956, **21**, № 1, 50—55 (англ.)

Отмечено значение измерений pH при контроле произ-ва, в частности при произ-ве огнеупорных материалов. Описаны методы определения pH.

51541. Абсорбционная спектрометрия кислот и оснований в спиртовых растворах. Фармер, Томсон (Absorption spectrometry of acids and bases in alcoholic solutions. Farmer V. C., Thomson R. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 4, 112—113 (англ.)

Рассмотрены спектры поглощения спирт. р-ров некоторых органич. в-в. Указано, что изменение формы кривых светопоглощения может вызываться различной степенью диссоциации органич. к-ты или основания. А. Зозуля

51542. Комплексометрическое титрование (хелатометрия). XXIV. Определение свинца с применением пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора. Вржештял, Гавирж. XXV. Определение свинца с применением бриллиантового конго синего в небуферной среде. Вржештял, Катрлы (Komplexometrické titrace (chelatometrie). XXIV. Stanovení olova na pyrokatechinovou violet jako indikátor. Vřeštál J., Havíř J. XXV. Stanovení olova na brilantni kongomodř v netlumeném prostředí. Vřeštál Jan, Kotrlý Stanislav), Chem. Listy, 1956, **50**, № 11, 1851—1853; 1775—1779 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 316—318; 189—194 (нем.; рез. русск.)

XXIV. Пирокатехиновый фиолетовый (I) в слабокислой среде (при $\leqslant$ pH 4,5) образует с Pb^{2+} окрашенный в синий цвет комплекс, который можно непосредственно титровать р-ром комплексона III (II); в точке эквивалентности появляется желтая окраска самого индикатора. Оптимальное значение pH 5,5 (для создания буферной среды используют уротропин (**III**); при более высоких конц-иях Pb вследствие недостаточности буферной емкости **III** для титрования применяют р-р **II**, нейтрализованный аммиаком, или р-р четырехаммонийной соли комплексона II (**IV**)). 100 *мл* р-ра пробы (1—500 *мг* Pb) нейтрализуют аммиаком, образовавшуюся муть растворяют добавлением 1 капли разб. HNO_3, прибавляют 2 капли 0,1%-ного водн. р-ра **I** и 10%-ный водн. р-р **III** до ясно синей окраски и титруют 0,01 *M* р-ром **IV** до перехода синей окраски в желтую. Перед точкой эквивалентности появляется серый оттенок, который прибавлением $\sim$1 *мл* р-ра **III** переводят в первоначальный синий тон. Титрованию не мешают даже значительные кол-ва Mg^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} и $NaNO_3$. Присутствие Ca^{2+} понижает четкость перехода окраски и завышает результаты.

XXV. Бриллиантовый конго синий (**V**) образует с многовалентными катионами комплексы, водн. р-ры которых окрашены в синий или красно-фиолетовый цвета; водн. р-р комплекса Pb имеет кирпично-красную окраску. Чувствительность р-ции **V** с Pb максимальна при pH 6,1—7,5. Однако вследствие гидролиза солей Pb pH титруемых р-ров нельзя довести до требуемого значения добавлением буферных в-в. Поэтому титрование выполняют в небуферной среде, причем в качестве титранта используют 0,025 *M* р-р **II**, нейтрализованный аммиаком и содержащий некоторый избыток NH_4OH для нейтр-ции ионов H^+, образующихся в процессе титрования. Необходимый избыток NH_4OH находят титрованием порции р-ра **II**, нейтрализованного NH_4OH, 0,4 н. р-ром NH_4OH по фениловому красному в присутствии избытка Ca^{2+}. Содержание Pb в титруемом р-ре должно быть 10—250 *мг* в 75—100 *мл*. Так как водн. р-ры **I** неустойчивы, индикатор добавляют к титруемому р-ру в твердом виде. Перед титрованием pH р-ра при помощи разб. NH_4OH доводят до $\sim$ 5; титруют до перехода кирпично-красной окраски в синюю. Определению Pb не мешают нитраты NH_4^+, K и Na, ацетаты, небольшие кол-ва Cl^-, Ag^+ и Mg^{2+}. В присутствии ионов щел.-зем. металлов получаются несколько завышенные результаты, остальные катионы титруются одновременно с Pb. Сообщение XXIII см. РЖХим, 1957. Karel Kamén

51543. Применение органических производных серы в титриметрическом анализе. II. Титрование раствором калиевой соли меркаптофенилтиотиадиазолона. Чигалик, Ворачек (Použití organických derivátů síry v odměrné analyse. II. Titrace draselnou solí merkaptofenylthiothiadiazolonu. Číhalík Jaroslav, Voráček Jaroslav), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1780—1785 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 407—413 (нем.; рез. русск.)

К-соль маркаптофенилтиотиадиазолена (I) предложена в качестве титранта при амперометрич., потенциометрич. и визуальном титровании катионов 1-й аналитич. группы. **I** при pH 1—7 дает анодную волну, соответствующую образованию Hg-соли; высота этой волны в некоторой степени зависит от pH. При амперометрич. титровании измеряют понижение предельного тока для ионов металлов (напр., Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}). Потенциометрич. титрование рекомендуется для определения Ag^+ и Hg^{2+}. Для определения **I** используют визуальное аргентометрич. титрование с применением флуоресцентных индикаторов. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 65214. Petr Zuman

51544. Определение ионов металлов с использованием их оксалатов. VI. Определение тория. VII. Определение кобальта. VIII. Определение висмута. Кавагаки (シユウ酸塩を使用する金屬イオンの 定量. 第 6 報.トリウムの定量について. 第7報.コバルトの定量について. 第 8 報.ビスマスの定量について. 川垣恭三), **日本化學雜誌**, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 10, 1459—1461; 1461—1464; 1464—1467 (японск.)

Сообщение V см. J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1952, **73**, 705.

51545. Применение хлористого йода в аналитической химии. V. Определение цианидов и роданидов. VI. Определение гидразина, фенилгидразина, гидроксиламина и хлористого йода. Чигалик, Теребова (Použití chloridu jodného v analytické chemii. V. Stanovení kyanidů a rhodanidů. VI. Stanovení hydrazinu, fenylhydrazinu, hydroxylaminu a chloridu jodného. Číhalík Jaroslav, Terebová Květuše), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1761—1767; 1768—1774 (чешск.)

V. В нейтр. или умеренно щел. р-ре в присутствии избытка $NaHCO_3$ (pH 6,5—7,5) можно выполнить колич. определение CN^- потенциометрич. титрованием 0,1 н. р-ром JCl ($CN^- + J^+ \rightarrow JCN$). Средняя ошибка при 6,5—65 *мг* KCN (общий объем р-ра 50—500 *мл*) $\leqslant \pm 0{,}4\%$. Не мешает присутствие 250-кратного кол-ва Cl^- и 300-кратного кол-ва Br^-, но мешает присутствие даже 10-кратного кол-ва J^-. На основании результатов потенциометрич. титрования определен окислительно-восстановительный потенциал системы CNS^-/SO_4^{2-} в слабокислой (0,44 *в*) и слабощел. среде

(0,25 *в*). CNS^- определяется количественно как в слабокислой, так и слабощел. среде, но по разному механизму р-ции. В 0,5—1%-ной HCl CNS^- окисляется по схеме: $CNS^- + 7J^+ + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + JCN + 3J_2 + 8H^+$. В присутствии избытка $NaHCO_3$ р-ция идет по ур-нию: $CNS^- + 4J^+ + 4OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + JCN + 3J^- + 4H^+$. Средняя ошибка определения составляет ±0,34% даже в случае $1 \cdot 10^{-4}$ *M* р-ров. Определению не мешает Cl^-. Показана возможность определения CNS^- и CN^- при их совместном присутствии.

VI. Изучены условия, при которых р-ция между JCl и $N_2H_4 \cdot H_2SO_4$ (I) протекает количественно в кислой и щел. средах. В слабокислой среде р-ция идет по ур-нию: $N_2H_6^{2+} + 4J^+ \rightarrow N_2 + 2J_2 + 6H^+$, а в среде CH_3COONa по ур-нию: $N_2H_4 + 2J^+ + 4OH^- \rightarrow N_2 + 2J^- + 4H_2O$. 0,50—4 *мл* 0,1 н. I в общем объеме 100—300 *мл* определяли с точностью ±0,35% в слабокислой среде и ±0,25% в среде CH_3COONa. Конечную точку определяли потенциометрически; при титровании в среде CH_3COONa можно использовать также крахмал. Возможно также обратное титрование J^+ 0,05 н. р-ром I в р-рах, кислотность которых не больше 3 н. HCl; это использовано для установки титра р-ров J^+ в сильнокислой среде. Определение фенилгидразина аналогично определению I (в кислой среде $C_6H_5NHNH_2 + 3J^+ \rightarrow N_2 + C_6H_5J + 3H^+ + J_2$, в среде CH_3COONa : $C_6H_5NHNH_2 + J^+ \rightarrow N_2 + C_6H_6 + J^- + 2H^+$). Прямое титрование гидроксиламина при помощи JCl вследствие побочных р-ций протекает неточно. Однако можно производить косвенное определение: к определенному кол-ву р-ра JCl прибавляют р-р NH_2OH, и избыток JCl оттитровывают 0,05 н. р-ром I. Сообщение IV см. РЖХим, 1956, 68811. Jiři Horáček

51546. **Определение фосфита, арсенита, сульфита, тиосульфата и антимонита титрованием щелочным раствором перманганата в присутствии теллурата. Исса, Исса** (Titrations with alkaline permanganate in the presence of tellurate: determination of phosphite, arsenite, sulfite, thiosulfate, and antimonite. Issa I. M., Issa R. M.), Chemist Analyst, 1956, **45**, № 3, 62—65 (англ.)

Для определения PO_3^-, AsO_2^-, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ и SbO_2^- к 25 *мл* стандартного 0,1 н. или 0,01 н. р-ра $KMnO_4$ прибавляют 0,2 *г* H_2TeO_4, а затем 5 н. NaOH до получения р-ра, 0,1—2 н. по NaOH. Перемешивают, прибавляют ~ 0,1—0,01 н. р-р восстановителя, выдерживают 15 мин. в случае определения PO_3^- или 3—5 мин. при определении остальных анионов, выливают р-р в 50 *мл* охлажд. льдом стандартного 0,1 или 0,01 н. р-ра Fe(2+) (кислотность р-ра 3 н. по H_2SO_4), прибавляют H_3PO_4 и избыток Fe(2+) оттитровывают стандартным р-ром $KMnO_4$. А. Зозуля

51547. **Аналитическое исследование полифосфатов. VII. Определение анионов — окислителей в присутствии иона трехвалентного железа с использованием маскирующего действия тиофосфата. Кобаяси, Окамото** (ポリリン酸に關する分析化學的研究. 第7報. 酸化性陰イオンに共存する鉄(III)の封鎖作用.小林正光,岡本和男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Soc., 1956, **77**, № 10, 1626—1627 (японск.)

Сообщение VI см. РЖХим, 1957, 15643.

51548. **Металлы-восстановители в аналитической химии. 1. Потенциалы восстановления и эффективность жидких амальгам. 2. Потенциалы восстановления и активность жидких амальгам. Йосимура** (分析化學における金屬狀還元劑の研究. 液狀アマルガムの還元電壓ならびに還元能について.その1. 液狀アマルガムの還元電壓について.その 2.吉村長藏), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 10, 1509—1511; № 11, 1672—1675 (японск.)

51549. **Исследование методов анализа, основанных на каталитических или индуцированных реакциях. X. Определение ртути на основе индуцированной реакции двухвалентного марганца с оксалатом. Сакураба, Икэя** (接觸および誘發反應を應用した化學分析法.第10報. Mn(II)=$C_2O_4^2$ 系反應の光誘發作用による水銀の定量.櫻場周吉, 池谷昭三), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 10, 1528—1532 (японск.)

Сообщение IX см. РЖХим, 1957, 15764.

51550. **Об устойчивости растворов перекиси водорода. Чжан Юй-чжун** (過氧化氫的安定性和安定劑. 章育中), 化學世界, Хуасюэ тунбао, 1956, № 11, 4—16, '7 (кит.)

Обзорная статья. Сун Ин-чжу

51551. **Заменители раствора Циммермана — Рейнгардта. Исибаси, Сигэмацу, Сибата** Zimmermann—Reinhaldt氏試藥について.石橋雅義,重松恒信,柴田正三), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 11, 636—639 (японск.)

51552. **Очистка фенилфлуорона. Асада** (フェニルフルオロンの精製法について. 淺田正子), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 11, 635—636 (японск.)

51553. **Аналитические реакции салициловой кислоты и ее производных. Спектрофотометрическое исследование комплексов четырехвалентного титана с сульфосалициловой кислотой. Зоммер** (Analytické reakce kyseliny salucylove a jejích derivátů a spektorofotometrickè sledování komplexu Ti^{4+} s kyselinou sulfosalicylovou. Sommer Lumír), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1702—1710 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 453—463 (нем.; рез. русск.)

Изучены цветные р-ции салициловой (I), ацетилсалициловой, *n*-аминосалициловой, *м*-крезотиновой, β-резорциловой и сульфосалициловой (II) к-т со многими катионами и анионами. Установлено, что эти р-ции аналогичны р-циям пирокатехина и его производных с той разницей, что указанные реактивы более устойчивы к окислению. Наиболее важны р-ции с Fe^{3+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+} и MoO_4^{2-}, идущие с образованием окрашенных внутрикомплексных соединений. Кривые светопоглощения желтых р-ров Ti^{4+} в присутствии избытка II при pH 2,29—4,96 имеют постоянный максимум в области 352—355 *мμ*, аналогичные кривые желто-оранжевых р-ров Ti^{4+} в присутствии избытка I при pH 2,13—4,93 имеют максимум в области 362—365 *мμ*. Закон Бера соблюдается при 3,36—20,14 γ/*мл* Ti^{4+}, постоянном избытке II (10 *мл* 5—10%-ного р-ра II или ее Na-соли в 50 *мл*), 430 *мμ* и pH 4,55—5,54. Проведено тщательное спектрофотометрич. изучение комплексов Ti^{4+} с I и II в эквимолярных и неэквимолярных р-рах. Рассчитаны общие константы образования для комплексов TiR, TiR_2, TiR_3 и TiR_4 (R — анион II) (эквимолярный р-р; 17—680-кратный избыток II; pH 3,8—4,8). Jiří Horáček

51554. **Спектрофотометрическое исследование комплексов титана с хромотроповой кислотой и с 1,8-диоксинафталином. Окач, Зоммер** (Spektorofotometrické sledování komplexů titanu s kyselinou chromotropovou a 1,8-dihydroxynattalenem. Okáč Arnošt, Sommer Lumir), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1711—1728 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 433—452 (нем.; рез. русск.)

Спектрофотометрически исследованы р-ции комплексообразования Ti^{4+} с хромотроповой к-той (I) и с 1,8-диоксинафталином (II). Развивающиеся при этих р-циях окраски (красная или оранжевая в случае I, pH 2—5, и красно-фиолетовая в случае II, pH 3—5) пригодны для капельного открытия и спектрофотометрич. определения Ti^{4+}. Закон Бера для двунатриевой соли I (20 *мл* 0,2%-ного р-ра в 50 *мл*) соблюдается

при 0,5—8,4 γ/*мл* Ti^{4+} (pH 2,15—6,15, λ = 470 *мμ*). Для колич. определения Ti^{4+} в присутствии небольших кол-в Fe^{3+} пригодна среда ацетатного буферного р-ра (pH 3,5—4); Fe^{3+} предварительно восстанавливают гидроксиламином или аскорбиновой к-той. Спектрофотометрически установлено, что в эквимолярных разб. р-рах при pH 1,52—1,63 образуются красные комплексы TiR и TiR_2 с максимумами светопоглощения в области 480—470 *мμ* (R — анион I). Комплекс TiR в единственном числе образуется, по-видимому, только в неэквимолярных р-рах при избытке Ti и небольшой конц-ии I. TiR_2 возникает при избытке I и pH 1,87—1,96. При pH 2,39—2,44 и высокой конц-ии I или при высоких абс. конц-иях компонентов в эквимолярных р-рах и большой ионной силе р-ра существует также неустойчивый комплекс TiR_4. При pH 3,32—4,69 образуется один красный комплекс TiR_3 ($\lambda_{макс.}$ = 470 *мμ*), который при 3,8—5,5 переходит в оранжевый гидроксокомплекс $Ti(OH)R_3$ ($\lambda_{макс.}$ = 420 *мμ*), устойчивый в области pH 4,5—6,16. Приведены ф-лы строения двух последних комплексов. При pH > 6 возможно существование высших гидроксокомплексов с I. Для устойчивых комплексов рассчитаны общие и ступенчатые константы образования. Jiří Horaček

51555. **Аналитические реакции некоторых *о*-дифенолов. Спектрофотометрическое исследование комплексов титана с пирокатехином и тироном. Зоммер** (Analytické reakce některých *o*-difenolů a spektrofotometrické sledování komplexů titanu s pyrokatechinem a tironem. Sommer Lumír), Chem. listy, 1956, 50, № 11, 1729—1745 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 414—432 (нем.; рез. русск.)

Изучены р-ции пирокатехина (I) с Ti^{4+} и со многими другими катионами и анионами. Установлено, что аналитич. применение I ограничено ввиду его легкого окисления и изменения окраски в щел. р-ре и при кипячении. Р-ции I сопоставлены с р-циями некоторых его производных: тирона (II), гваякола, вератрола, пирокатехинальдегида, ванилина и ванилиновой к-ты. Некоторые из указанных р-ций имеют окислительно-восстановительный характер. Fe^{3+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, MoO_4^{2-} и NbO_3^- дают с I и II внутрикомплексные соединения оранжево-желтого цвета. Для метиловых эфиров *о*-дифенолов эти р-ции мало характерны, диметиловый эфир не реагирует совсем. Проведено тщательное изучение р-ции Ti^{4+} с I или II; спектрофотометрически установлен состав комплексов, присутствующих в реакционной смеси при различных pH. При pH 3—4 в эквимолярных р-рах Ti^{4+} и I или II существуют оранжевые комплексы состава TiR и TiR_2 (R — анион I или II). При повышении pH до 5,1—5,4 оба комплекса количественно переходят в желтый комплекс TiR_3, устойчивый при pH 5,1—6,1. При постоянном избытке реактива в неэквимолярных р-рах обнаружены те же комплексы, но в другой области pH: при pH 1,6 существует TiR, переходящий с повышением pH в TiR_2, который при pH > 2,6 в свою очередь количественно переходит в TiR_3. Для комплексов TiR_3 приведены ф-лы строения. Комплексы Ti^{4+} с II устойчивее, чем с I. Сделано предположение о существовании в р-ре смешанных гидроксокомплексов при pH ~ 6 и смешанных ацетатных комплексов при высокой конц-ии ацетатного буферного р-ра. Описан способ открытия Ti с помощью I. Jiří Horáček

51556. **Функционально-аналитическая группа для иона четырехвалентного титана. Окач, Зоммер** (Funkčně analytická skupina pro. Ti^{4+}. Okáč Arnošt, Sommer Lumír), Chem. listy, 1956, 50, № 11, 1746—1748 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, 22, № 2, 464—467 (нем.; рез. русск.)

Изучены цветные р-ции Ti^{4+} с некоторыми алифатич. и ароматич. оксисоединениями. В дополнение к функционально-аналитич. группам Кульберга для Ti^{4+} найдено еще несколько группировок. Из этих группировок выведена обобщенная функционально-аналитич. группа для Ti^{4+}. Приведены чувствительности цветных р-ций Ti^{4+} при pH 4—6 и капельном способе выполнения для в-в, имеющих значение для исследования указанной функционально-аналитич. группы (*о*-дифенолы, *о*-фенолкарбоновые к-ты, окси-γ-пироны, флавонолы, алифатич. 1,3-дикетоны, эндиолы и перидифенолы). Jiří Horáček

51557. **Функционально-аналитические группы, обусловливающие характерные реакции производных тиазолидина с солями серебра, меди и никеля. Туркевич Н. М., Макуха М. П.** В сб.: Некоторые вопросы фармации. Киев, Госмедиздат УССР, 1956, 103—107

Исследованы качеств. р-ции солей Ag, Cu и Ni с роданинами, псевдотиогидантоинами, тиазолидиндионами, тиомочевинами, горчичными маслами, роданидами, карбаминилтиогликоламидами и дитиогликоламидами в нейтр. и аммиачной средах. Функционально-аналитич. группами, обусловливающими выпадение труднорастворимых солей Ag, являются —CO—N=, —CS—N= и —CO—N—CS—. При наличии гетероатома S или *п*-диметиламинной группы осадки окрашены в желтый, коричневый или красный цвет. Алкильные или арильные группы при атоме N понижают чувствительность р-ции, а утяжеляющие группы в положении 5 производных тиазолидина ее повышают. Функционально-аналитич. группой для Cu и Ni, обусловливающей возникновение красного или коричневого окрашивания в аммиачной среде, является группа —S—CH_2—CO—NR_2. Н. Т.

51558. **Спектрофотометрическое изучение металлоорганических комплексов, используемых в аналитической химии. Комплекс германия с 3-окситрополоном. Ока, Мацуо** (分析化學に用いられた有機金屬錯化合物の分光化學的研究. 3-ヒドロキシトロポロンのゲルマニウム錯鹽について. 岡好良, 松尾茂樹), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1663—1668 (японск.)

51559. **Палладий и замещенные хинолины. Райан** (Palladium and substituted quinolines. Ryan D. E.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 6, 839 (англ.)

Изучена возможность применения замещ. хинолинов в качестве органич. осадителей Pd(2+) из р-ров $PdCl_2$. 10 *мл* р-ра $PdCl_2$ (~ 1 *мг/мл* Pd) разбавляли до 100 *мл* дистил. водой, полученный р-р (pH 3) помещали на паровую баню, добавляли небольшое кол-во хинолинового основания и выдерживали 0,5 часа. Получены желтые осадки, экстрагирующиеся органич. р-рителями, со следующими основаниями: хинолином, 6-нитро-, 6-метил-, 6-бром-, 6-хлор-, 6-метокси-, 6-фенил-, 8-нитро-, 8-метил-, 8-хлор-, 2-хлор-, 4-метил-, 8-нитро-4-метил-, 8-хлор-4-метилхинолинами и бензо-(*f*)-хинолином. Отсутствие NO_2-группы в хинолиновом ядре, замена ее на другие заместители и изменение положения заместителя на осаждение $(хинолин)_2PdCl_2$ не оказывают заметного влияния. 1,2,3,4-тетрагидрохинолин восстанавливает Pd(2+) до Pd. Аналогичные р-ции наблюдались с р-ром $[PtCl_4]^{2-}$. Избыток ионов CN^- или SCN^- мешает осаждению, очевидно, вследствие образования прочных комплексов типа $[Pd(CN)_4]^{2-}$ с трудно замещаемыми CN-группами. Комплексы с Pd(2+) в отличие от $[PtCl_6]^{2-}$ имеют молекулярное строение, а не ионное. А. Семеновский

51560. **Константа нестойкости тартратного комплекса кадмия. Павлинова А. В., Мильштейн Е. М.** (Константа нестійкості тартратного комплексу

кадмію Павлінова А. В., Мільштейн Є. М.) Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **17**, 92—98

Установлены условия титриметрич. определения Cd при помощи тартрата. Изучено равновесие между галоидными и тартратными комплексами Cd и определена константа нестойкости тартратного комплекса Cd ($1{,}2 \cdot 10^{-3}$), почти совпавшая с константой, найденной Пятницким И. В. (Ж. аналит. химии, 1951, **6**, 125). Для определения кол-ва Cd, соединяющегося с тартратом, использован разработанный авторами титриметрич. метод. Резюме авторов

51561. О цитратном комплексе марганца. Сообщение 2. Шнаревич А. И. (Про цитратну сполуку марганцю (Повідомл. 2). Шнаревич А. І. Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **17**, 66-71 (укр.; рез. русск.)

Изучена возможность титриметрич. определения Mn в рудах с помощью цитратов. Метод заключается в титровании щелочью к-ты, выделяющейся в эквивалентном кол-ве при добавлении цитратов к солям Mn. Соли Fe и Al предварительно должны быть удалены. Установлен состав цитратного комплекса Mn по максимуму на кривой титрования к-ты, выделяющейся при смешивании р-ров соли Mn и цитрата в различных соотношениях. Найденное отношение Mn : цитрат 1 : 1 подтверждено методом электропроводности

Сообщение 1 см. РЖХим, 1956, 22214. Резюме автора

51562. Хроматографическое разделение нитро-комплексов нитрозилрутения в азотнокислом растворе. Уэйн, Браун, Флетчер (The chromatographic separation of nitrato complexes of nitrosylruthenium in nitric acid solution. Wain A. G., Brown P. G. M., Fletchei J. M.), Chemistry and Industry, 1957, № 1, 18—20 (англ.)

Методом измерения распределения Ru в различных относительных объемах органич. керосина и трибутилфосфата и водн. фаз определен состав синтетич. р-ров ($\sim 10^{-3}$ *M* Ru) нитрато-комплексов нитрозилрутения в условиях равновесия в среде HNO_3 и вычислены коэф. распределения (*K*) для различных нитрато-комплексов в органич. фазе. Установлено, что отношение *K* тринитрато-комплекса (**I**)/*K* динитрато-комплекса (**II**) равно $10{,}5 \pm 0{,}5$; отношение *K* **I**/*K* моногидрато-комплексе (**III**) равно $\sim$ 900. Методом хроматографии на бумаге (РЖХим, 1956, 7105) в восходящем потоке с применением в качестве элюента метилизопропилкетона, 1,1 *M* по HNO_3, осуществлено выделение **I**, при разделении **II** и **III** обнаружены «хвосты». *R* и *K* для **I**, **II** и **III** RuNO и $UO_2(NO_3)_2$ соответственно равны 1,0 и 10,5; 0,6—0,8 и 1,3; 0,2—0,35 и 0,28; 0,95 и 2,7 (для U). Т. Леви

51563. Изучение анализа кислотных радикалов методом электрохроматографии. Часть 2. Изучение поведения промывной жидкости путем оценки изменения ее электрохимических характеристик и градиента потенциала. Атива(Electrochromatographyによる酸根の系統的分析法の研究,その 2.電氣化學的變化並びに電壓傾斜からみた洗液の擧動について.阿知波榮一),電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 12, 550—557 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что распределение градиента потенциала на фильтровальной бумаге является неоднородным; резкое изменение отмечено для слабокислотных, слабощел. зон и зоны воды, образующейся в результате электролиза; в сильнокислотных и сильнощел. зонах изменение градиента потенциала является незначительным. В центральной части фильтровальной бумаги при употреблении любых типов промывной жидкости градиент потенциала со временем начинает изменяться медленнее, а скорость перемещения ионов снижается. Скорость распространения кислотных и основных зон изменяется в следующей последовательности $NaCl > Na_2SO_4 > CH_3COONa > NH_4OH > NH_4Cl > CH_3COONH_4 > NaOH > H_2SO_4 > CH_3COOH$. Раствор CH_3COONH_4 является хорошей промывной жидкостью.

Часть I см. РЖХим, 1956, 75372. И. Каринская

51564. К полярографическому изучению наиболее обычных катионов. I. Потенциалы полуволн и коэффициенты диффузии при использовании различных фонов. Мартенс, Наньо (Contribution à l'étude polarographique des cations les plus usuels. I. Potentiels de demi-onde et coefficients de diffusion en milieux du base varies. Martens Pierre H., Nangniot Paul), Bull. Inst. agron. et stat. rech. Gembloux, 1956, **24**, № 3, 285—306 (франц.)

Определены $E_{1/2}$ и рассчитаны коэф. диффузии для Al^{3+}, As^{3+}, AsO_2^-, Bi^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, CrO_4^{2-}, Cr^{3+}, Cr^{2+}, Cu^{2+}, Cu^+, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Sb(5+), Sb^{3+}, Sn^{2+}, Zn^{2+}, Ag^+ и Tl^+ при полярографировании с различными фонами: 0,5 *M* р-рами KCl, $CaCl_2$, $NaClO_4$, KNO_3, KJ, KCN, KSCN и тартрата; 1 *M* р-ров HCl, H_2SO_4 и NaOH; 0,5 *M* р-рами цитрата и оксалата; смесями 0,5 *M* р-р тартрата + 0,4 *M* NaOH + 0,25 *M* NH_4OH + 0,25 *M* NH_4Cl и 0,25 *M* CH_3COOH + 0,5 *M* CH_2COONa. Указана пригодность изученных фонов для определения тех или иных ионов. Л. Яновская

51565. Применение осциллографической полярографии в химическом анализе. I. Определение Pb^{2+} + Tl^+ и Cd^{2+} + In^{3+}. II. Определение цинка и никеля. Синагава, Имаи, Сунахара(オッシログラフイツ ク.ポーラログラフイーの化學分 析への適用.第1報.鉛イオン-第——タリウムイオン,カドミウムイオン-インジウムイオン共存系の同時定量.第 2 報.ニッケルイオン共存時の亜鉛イオンの定量.品川睦明,今井日出夫,砂原廣志),日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 10, 1482—1486, 1486—1489 (японск.)

51566. Кондуктометрические методы комплексометрического титрования. I. Введение. II. Определение общей жесткости воды. Выдра, Карлик (Konduktometrické titrace v chelatometrii. I. Úvodní sdělení. II. Stanovení celkové tvrdosti vody. Vydra František, Karlík Milan), Chem. listv, 1956, **50**, № 11, 1749—1753; 1754—1756 (чешск.); Часть I, Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 2, 401—406 (нем.; рез. русск.)

I. Проведено титрование р-ров многих катионов металлов р-рами комплексона **III** (**I**) и двунатриевой соли 1,2-диаминоциклогексан-N,N,N'N'-тетрауксусной к-ты (**II**) с кондуктометрич. определением конечной точки титрования. Установлено, что указанным способом можно титровать все катионы, которые могут быть определены прямо или косвенно другими известными методами комплексометрич. анализа. Некоторые металлы (напр., Cu, Ni, Co) можно титровать в достаточно широких пределах pH, иные только в кислой (напр., Fe, Bi, In), нейтр. или щел. среде (Mg, щел.-зем. металлы). Применение **II** дает возможность несколько лучшего определения конечной точки благодаря большой устойчивости соответствующих комплексонатов металлов по сравнению с **I**. Выгодным является также титрование сильно разб. р-ров, в которых устойчивость комплексонатов более высокая. В качестве буферных р-ров наиболее пригодны: в кислой среде — ацетатный, а в щел. среде — боратный. Цитратные, фосфатные и аммиачные ($NH_4OH—NH_4Cl$) буферные р-ры не дали ожидаемых результатов. Обсуждаются формы кривых титрования в небуферной, буферной, слабокислой и аммиачной средах.

II. При определении общего содержания Ca и Mg в воде титрование проводят в щел. среде, забуференной бурой. Fe и Al маскируют триэтаноламином, Cu и Zn — цианидом K, Mn^{2+} (если присутствует) титруется вместе с Ca и Mg. В отличие от визуального комплексометрич. титрования с применением эрио-

хрома черного Т кондуктометрич. титрование указанных катионов можно проводить также в мутных и окрашенных р-рах, содержащих окислители (напр., HClO). К 200 *мл* анализируемой воды прибавляют 5 *мл* 0,05 *M* $Na_2B_4O_7$ по 0,3 *мл* 10%-ных р-ров KCN и триэтаноламина и титруют кондуктометрически 0,02 *M* р-ром I. Karel Kámen

51567. Кондуктометрический анализ с четырьмя электродами. Шпильнер (Vier-Elektroden-konduktometrische Analyse (4-EK-Analyse.). Spillner F.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 1, 24—27 (нем.; рез. англ., франц.)

Для устранения мешающих эффектов, возникающих на поверхности соприкосновения металлич. электродов и р-ра, предложено пользоваться косвенным методом оценки и измерять падение потенциала в р-ре с помощью двух вспомогательных электродов. Установлено, что падение напряжения зависит исключительно от омич. сопротивления р-ра. Приведены принципиальные схемы установки и эскизы электродов. Описано титрование р-ров $NH_4NO_3 + (NH_4)_2SO_4$, HCl, HNO_3 и H_2SO_4. Осуществлено определение K_2O в удобрении, содержащем ~ 12% N, 12% P_2O_5 и 21% K_2O, титрованием р-ром $Na[B(C_6H_5)_4]$. Т. Леви

51568. Кулометрическое титрование. Агасян П. К. (Titrarea coulombmetrică. Agasian P. K.), An. Rom.-Sov. Metalurgie şi constr. maşini, 1956, **10**, № 4, 161—175 (рум.)

Перевод с русск. См. РЖХим, 1956, 51083.

51569. Кулометрия бихромата. Монье, Цвален (Coulométrie du dichromate. Monnier D., Zwahlen P.), Helv. chim. acta, 1956, **39**, № 7, 1865—1876 (франц.)

Метод кулометрии при постоянной силе тока использован для получения титрованных р-ров $Cr_2O_7^{2-}$. Для этой цели в течение определенного времени ведут электролиз р-ра H_2SO_4 с Cr-анодом и Pt-катодом. Изучением кривых поляризации Cr-электрода установлено, что окислительные потенциалы этого электрода значительно ниже окислительных потенциалов Pt-электрода (1,85 *в* в среде 4 н. H_2SO_4). Осуществлено кулометрич. определение 100 γ — 10 *мг* Fe: Fe^{2+} окисляют Cr(6+), получаемым кулометрически при pH < 2, в присутствии редокс-индикатора дифениламин-*п*-сульфокислоты. Возможна также регистрация скачка потенциала пары Pt — W или Pt-электрода по отношению к электроду сравнения $Hg|H_2SO_4|$ насыщ. р-р K_2SO_4. Т. Леви

51570. Потенциал адсорбционного микроэлектрода в воздухе, содержащем редукционные газы. Каменский Б., Кулявик Я., Бюл. Польской АН, 1956, Отд. III, **4**, № 8, 517—521

Изучено действие некоторых восстановительных газов (H_2, CO, H_2S, C_2H_2) на Pt-микроэлектрод, примененный ранее в качестве индикаторного при открытии галоидов в воздухе (РЖХим, 1956, 36186). Показана применимость этого электрода для обнаружения восстановительных газов в воздухе. Т. Леви

51571. Необычное спектроскопическое замедление возбуждения линий. 1. Искра между электродами, содержащими расплавленные раскаленные соли. 2. Искра между электродами, содержащими расплавленные металлы. Боначини, Перилли-Федели (Inibizione spettroscopica anomala. I. Scintilla fra elettrodi di sali fusi incandescenti. 2. Scintilla fra elettrodi di metalli fusi incandescenti. Bonacini C., Perilli Fedeli R.), Atti Soc. natur. e mat. Modena, 1954—1955 (1956), 85-86, 83—86; 87—88 (итал.)

I. На концы угольных электродов надеты кварцевые или фарфоровые трубки, в которые помещают соль, напр., NaCl. Трубки нагревают газовыми горелками до расплавления и сильного разогревания расплавленной соли. Концы трубок располагают на некотором расстоянии друг от друга и через промежуток пропускают разряд конденсированной искры при напряжении 100 000 *в*. В момент включения искры прекращают нагревание соли и расплав постепенно охлаждается. Обнаружено, что атомные линии Na не возбуждаются в искровом разряде в начальный период, а возникают и усиливаются по мере охлаждения соли. В начальный период в спектре наблюдаются лишь линии воздуха. При этих же условиях возбуждения спектра обнаружено своеобразное влияние на свечение атомов с более высоким потенциалом возбуждения атомов с более низким потенциалом. Так, в условиях расплавленного и раскаленного KCl возбуждается дублет Na, присутствующего в KCl в следовых кол-вах.

2. В случае металлов, напр., Pb, Sn, Al и Zn обнаружены аналогичные явления, наблюдавшиеся с расплавленными в трубках солями. Е. Шпитальная

51572. Возбуждение (спектров) при спектрохимическом анализе. Энс (Excitation in spectrochemical analysis. Enns J. H.), Trans. Southeast. Semin. Spectroscopy, 1954, **8**, № 9, 13—18 (англ.)

Дан обзор различных источников возбуждения спектра: пламени, дуг постоянного и переменного токов, низковольтной и высоковольтной искр, разрядных трубок с полым катодом и безэлектродного разряда. Разбираются особенности свойств источников, механизм испарения и возбуждения спектра пробы. Подчеркивается, что разряд с полым катодом отличается высокой энергией возбуждения и может быть применен для определения таких элементов, как S, F, Cl и других галоидов, в окислах металлов. По сравнению с другими источниками света имеет важное преимущество (отсутствие загрязнений) безэлектродный разряд с предварительным испарением пробы нагреванием ВЧ-токами. Библ. 21 назв. В. Борзов

51573. Спектрография местных поверхностных дефектов на материалах, не проводящих электричество. Черноглавек (Spektrografie místních povrchových vad na elektricky nevodivých materiálech. Černohlávek D.), Chem. listy, 1956, **50**, № 10, 1645—1646 (чешск.); Сб. чехосл. хим. работ, 1957, **22**, № 1, 307—308 (нем.; рез. русск.)

Описана установка для эмиссионного спектрального анализа непроводящих электричество материалов без нарушения целостности анализируемых образцов. Спектр возбуждают в дуговом разряде переменного тока между угольными электродами. Пламя дуги отклоняется магнитным полем к поверхности исследуемого образца. Наименьшая захватываемая разрядом поверхность равна ~4 *мм*^{2}. Установка пригодна для быстрого анализа в керамич. пром-сти. Приведены рисунок штатива и спектр керамики. Otto Knessl

51574. Количественное (спектральное) определение металлов в поливинилхлориде. Рунр, Меркеман (Quantitative determination of metals in polyvinyl chloride. Rouir E. V., Merkemann M. J.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 4, 206—209 (англ.)

Описан метод определения примесей Pb, Ca и Ti в поливинилхлориде. Образец 2,5 *г* растворяют при перемешивании в 100 *г* этилфталата, нагретого до 100—110°, затем добавляют 0,5 *г* нафтената Co (внутренний стандарт) и 0,1 *г* стеариновой к-ты. Р-р выдерживают при 155° в течение 60 мин. для полного разложения полимера. Спектр возбуждают в разряде низковольтной искры (25 *мкф*, 3000 *мкгн*). Р-р подают в аналитич. промежуток графитовым диском, вращающимся со скоростью 2 об/мин. Время обыскривания 20 сек., экспозиция 50 сек. Спектры фотографируют на дифракционном спектрографе фирмы ARL при ширине щели 50 μ. Интервалы определяемых конц-ий в %

к р-ру и аналитич. пары линий (в А): 0,004—0,1 Pb 2833,1—Co 3044,0; 0,0002—0,002 Ca 3179,3—Co 3147,1; 0,01—0,2 Ti 2641,4 — Co 2787,2. Градуировочные графики в логарифмич. координатах, построенные по синтетич. смесям и образцы с известным содержанием примесей, прямолинейны с наклонами: для Ca и Pb — 0,5; Ti — 0,3. Ошибка анализа составляет для Pb 3,5%, для Ca 5% и для Ti 2%. Б. Львов

51575. **Спектрографическое определение микроколичеств мышьяка, сурьмы, висмута, олова и свинца.** **Йокояма** (微量のヒ素，アンチモン，ビスマス，スズおよび鉛の定量. 横山友), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1668—1671 (японск.)

51576. **Применения инфракрасной спектроскопии.** **Хаусдорф** (Applications of infrared spectroscopy. Hausdorff H. H.), Chemistry and Industry, 1957, № 6, 154—158 (англ.)

Доклад на Симпозиуме по ИК-спектроскопии, организованном Лондонской секцией химико-промышленного общества 9—10 апреля 1956. Ф. С.

51577. **Количественная спектроскопия в инфракрасной области спектра. I. Определение содержания окиси углерода в крови.** **Мурё, Шовен, Трюффер, Лебб** (Spectrographie infra-rouge quantitative. I. Application à la détermination de l'oxycarbonémie. Moureu Henri, Chovin Paul, Truffert Louis, Lebbe Jacques), Chim. analyt., 1957, 39, № 1 3—9 (франц.)

Описан автоматич. лабор. прибор для определения CO в крови методом спектроскопии в ИК-области (приведена схема) и аппарат для экстракции газов из крови. Отмечены преимущества (малая проба, чувствительность, быстрота и точность) указанного метода. Т. Леви

51578. **Флуориметрический анализ. II. Флуориметрическое определение иттрия при помощи оксихинолина. III. Флуориметрическое определение индия при помощи оксихинальдина и оксихинолина.** **Исибаси, Сигэмацу, Нисикава** (螢光分析に關する研究. 第2報. オキシンによるイットリウムの比色定量. 第3報. 8-ヒドロキシキナルジンおよびオキシンによるインジウムの定. 石橋雅義, 重松恒信, 西川泰治), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1474—1479; 1479—1482 (японск.)

См. также: Приборы для титрования 51706, 51707, 51721, 51722. История 50303. Подготовка кадров 50328. Методика преподавания 50335.

АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев, Ф. П. Судаков*

51579. **Определение калия в виде метаперйодата.** **Джентофт, Робинсон** (Determination of potassium as the metaperiodate. Jentoft Ralph E., Robinson Rex J.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 2011—2015 (англ.)

В анализируемом р-ре должны отсутствовать окислители и восстановители. Галоиды удаляют выпариванием р-ра досуха с HNO_3. K^+ йодной к-той можно осадить лишь в присутствии малых кол-в катионов щел.-зем. металлов и $<2,5$ *мг* Na^+. Умеренные кол-ва этих катионов удаляют осаждением в виде оксалатов. В присутствии больших кол-в Na^+, Li^+ или катионов щел.-зем. металлов K^+ отделяют от них осаждением в виде $K_2Na[Co(NO_2)_6]$ (описан способ осаждения). K^+ из подготовленного таким образом анализируемого р-ра (<75 *мг* K^+) осаждают прибавлением 1 *мл* р-ра H_5JO_6 (0,5 *г/мл*) в течение 30 мин. при перемешивании. Через 10 мин. устанавливают соответствующий pH р-ра, для чего добавляют по каплям 0,4 *мл* 2,5 н. CH_3COOLi, через 10 мин. 1 каплю 0,1%-ного р-ра 2,6-динитрофенола, а затем снова по каплям 2,5 н. р-р CH_3COOLi до перехода цвета индикатора в темно-желтый (pH 3,0—3,5). Прибавляют 2 *мл* 95 %-ного C_2H_5OH и выдерживают р-р 30—40 мин. при 0°. Осадок отфильтровывают через тигель Гуча с асбестовой прокладкой, промывают смесью C_2H_5OH-*изо*-C_3H_7OH (2 : 1), охлажденной до 0°. Осадок растворяют в 10 *мл* 4 н. H_2SO_4 и 25 *мл* воды, прибавляют 1—5 *г* KJ и титруют выделившейся J_2 р-ром $Na_2S_2O_3$ с крахмалом в качестве индикатора. Ф. Линкова

51580. **Быстрое микроопределение меди в хлориде алюминия.** **Нисио** (塩化アルミニウム中に含まれる微量銅分の定量. 西尾成久), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1701—1704 (японск.)

51581. **Изучение микроанализа благородных металлов. I. Золото.** **Сима** (貴金属の微量分析法について. 第一報. 金の分析法. 島誠), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюдзё хококу, Repts Scient. Res. Inst., 1956, 32, № 5, 152—157 (японск.)

51582. **Фотометрическое определение бериллия в бериллиевых бронзах.** **Адамович Л. П., Юцис Б. В.**, Укр. хим. ж., 1956, 22, № 6, 805—808

Описан фотометрич. метод определения Be в Be-бронзах в форме окрашенного соединения с тороном. Предварительное отделение Cu производят двумя способами: 1) электролизом с последующим извлечением следов Cu экстрагированием р-ром дитизона в CCl_4 и 2) при помощи комплексона III. Относительная погрешность при 1-м способе отделения Cu составляет $\pm1,8\%$, при 2-м способе $\pm1,75\%$. Для рядовых анализов Be-бронз предпочтителен более быстрый 2-й вариант. Т. Леви

51583. **Спектрографическое определение магния в чугуне со сфероидальным графитом.** **Бузинку, Николайд** (Determinarea conţinutului de magneziu din fontele cu grafit nodular pe cale spectrografica. Buzincu Jeana, Nicolaid Maria), Studii si cercetări metalurgie, 1956, 1, № 1, 217—228 (рум.; рез. русск., франц.)

Спектры возбуждают в разряде конденсированной искры при напряжении 12000 *в*, емк. 4500 *пф*, самоиндукции 0,8 *мгн* и силе тока 1,5 *а*. Верхним электродом служит железный стержень, нижним — стержень диам. 10 *мм*, отлитый из анализируемого образца. Спектры фотографируют средним спектрографом при обыскривании в течение 2 мин. и экспозиции 1 мин.; аналитич. линии Mg 2802,71 — Fe 2806,97 A. Градуировочные графики строят в координатах ΔS — lg C для конц-ии 0,02 —0,12%. Анализ производят по методу одного эталона. Вторая точка графика является постоянной, соответствующей величинам $\Delta S = 0$ и lg $C = -2,66$ (Прокофьев В. К. Фотографич. методы колич. спектрального анализа металлов и сплавов. М.—Л., 1951, 145). Ошибка анализа $\pm3,6\%$. Б. Маноле

51584. **Титриметрическое определение кальция и магния в воде с помощью комплексона III.** **Кинт** (Titrimetrische calcium- en magnesiumbepalingen met di-natrium-aethyleen-diaminetetraacetaat in water. Kint Etienne), Fermentatio, 1956, № 6, 289—303 (флам.)

Описан комплексометрич. метод определения жесткости воды. К 50 *мл* пробы прибавляют 1 *мл* буферного р-ра (350 *мл* 25%-ного NH_4OH и 54 *г* NH_4Cl в 1 *л*), 3 капли р-ра индикатора (0,5 *г* эриохрома черного T и 4,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* 96%-ного C_2H_5OH) и титруют 0,01 *M* р-ром комплексона III до синей окраски. Для отдельного определения Ca^{2+} к 50 *мл* пробы прибавляют

1 *мл* 2 н. NaOH и небольшое кол-во смеси мурексида с NaCl (1 : 100 или 0,2 : 100) и титруют р-ром комплексона III до красно-фиолетовой окраски. Приведены литературные данные относительно мешающего действия других катионов. Н. Туркевич

51585. Определение обменных кальция и магния в почве методом комплексометрического титрования. Спек, Хаве (Bepaling van de gehalten aan uitwisselbaar calcium en magnesium van de grond met een complexometrische titratiemethode. Spek Jac. van der, Have J. ten), Chem. weekbl., 1957, 53, № 2, 10—14 (гол.; рез. англ.)

Навеску почвы (25 *г*) обрабатывают 0,5 н. р-ром NaCl, к полученной вытяжке добавляют 5 *мл* 10-ного р-ра NH_4Cl, несколько *мл* бромной воды и NH_4OH до щел. р-ции. Кипятят несколько минут, фильтруют, в фильтрате осаждают Ca р-ром $(NH_4)_2C_2O_4$, фильтруют через стеклянный фильтр, промытый осадок CaC_2O_4 растворяют в 80 *мл* 2 н. H_2SO_4 и титруют 0,1 н. р-ром $KMnO_4$. Фильтрат после отделения Ca разбавляют до 200 *мл*, добавляют 10 *мл* 5%-ного р-ра KCN, 25 *мл* карбонатного буферного р-ра (80 *г/л* Na_2CO_3) и 12 капель р-ра эриохром черного T (0,5 *г* индикатора +4,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ в 100 *мл* C_2H_5OH) и титруют 0,1 н. р-ром комплексона III до перехода окраски р-ра в синюю. Для проверки выполняют комплексометрич. определение суммы Ca + Mg. При определении Ca в почвах, содержащих $CaCO_3$, вводят поправку на $CaCO_3$. Т. Леви

51586. Вытеснение кадмия алюминием. Павлинова А. В., Бернштейн Б. И. (Витіснення кадмію алюмінієм. Павлінова А. В., Бернштейн Б. І.) Наук зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, 17, 81—84 (укр. рез. русск.)

Установлено, что в нейтр. и кислой средах вытеснение Cd алюминием идет количественно. В нейтр. среде необходимо длительное кипячение (до 1 часа); в кислой среде вытеснение заканчивается за 20—30 мин. при т-ре кипения, но при охлаждении выделившийся Cd частично растворяется. Резюме авторов

51587. Электрохроматография. XVIII. Разделение редкоземельных элементов. Маки (電気クロマトグラフ法.第18報.希土類元素の分離.牧正文), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 10, 571—573 (японск.; рез. англ.)

Выполнено электрохроматографич. разделение Y^{3+}, La^{3+}, Ce^{3+}, Pr^{3+} и Nd^{3+} в форме комплексных соединений с лимонной к-той (I). Установлено, что хорошие результаты получаются при использовании в качестве электролита р-ра, 0,0125—0,05 *M* по I и 0,05 *M* по NaCl или 0,05 *M* по I и 0,05 *M* по NaCl. Увеличение pH электролита ведет к снижению перемещения ионов редкоземельных элементов по направлению к катоду; при pH 2,8—3,0 ионы начинают перемещаться по направлению к аноду и при pH > 3 наблюдается рост скорости перемещения ионов к аноду. При низких pH указанные ионы движутся по направлению к катоду. Оптимальный pH, обеспечивающий разделение ионов редкоземельных элементов, составляет 2,6 и (после изменения направления перемещения) 3,05. Сообщение XVII см. РЖХим, 1957, 11998. И. Каринская

51588. Спектрофотометрическое определение церия в виде пирокатехиндисульфатного комплекса (тирон). Сарма (Spectrophotometric estimation of cerium as pyrocatechol disulphonate (Tiron) complex. Sarma B.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, (B—C)15, № 12, B696 — B701 (англ.)

Разработан спектрофотометрич. метод определения Ce (0,4—100 ч. Ce на 1 млн.) на основе р-ции Ce с тироном (двузамещенный 1,2-диоксибензол-3,5-дисульфонат Na) (I) с образованием растворимого комплекса фиолетового цвета в нейтр. или слабощел. среде. Максимум светопоглощения комплекса лежит при 500 *мμ*, минимум — при 390 *мμ*. Большие кол-ва Th, редкоземельных элементов и анионов (F^-, $C_2O_4^{2-}$, тартрат, цитрат SO_4^{2-}, PO_4^{3-} и др.) не мешают определению. Предельное разбавление 1 : 1 000 000. Ce (3+) с I образует окрашенный комплекс медленнее (5—6 час.); при нагревании и пропускании воздуха р-ция ускоряется. Th, Nd, Pr, Sm, Y и La с I не образуют соединений, поглощающих свет в пределах 340—750 *мμ*. Fe^{3+}, Ti^{4+}, UO_2^{2+}, MoO_4^{2-}, Ta^{5+}, Nb^{5+}, VO_3^- образуют с I окрашенные комплексы и должны быть предварительно отделены от Ce. Изучено также влияние времени, избытка реактива и pH на р-цию образования комплекса Ce с I. При определении к аликвотной порции р-ра $CeCl_3$ (или $Ce(SO_4)_2$) (0,1—2 *мг* CeO_2) добавляют 5 *мл* 5%-ного водн. р-ра I, 5 *мл* 5 н. CH_3COONa, несколько капель разб. р-ра NaOH (до pH ~ 8), разбавляют водой до 25 *мл* и через 5—6 час. измеряют оптич. плотность при 500 *мμ* (р-р сравнения — р-р глухого опыта). Метод применен для определения Ce в монацитовом песке без предварительного отделения его от других редкоземельных элементов и Th. Результаты вполне удовлетворительны. Методом Жоба установлено, что состав комплекса выражается соотношением Ce : I = 1 : 3. Р. Моторкина

51589. Техника спектрографического определения галлия в микропробах. Мерт (A spectrographic technique for the determination of gallium in micro samples. Murt E. M.), Appl. Spectroscopy, 1956, **10**, № 4, 210—213 (англ.)

Для повышения чувствительности определения Ga в сплаве In (99,9%) с Ga (0,1%) пробу сжигают в дуге постоянного тока в атмосфере He. Ослабление полос CN в указанных условиях позволяет использовать чувствительные линии Ga 4172,1 и 4032,9 A. Миним. навеска сплава, при которой еще возможно обнаружение Ga, составляет $5 \cdot 10^{-5}$ *г* по линии 4172,1 A и $2 \cdot 10^{-4}$ *г* по линии 2943,6 A. Анализ ведут на спектрографе Бауш и Ломб типа Литтрова при ширине щели 0,02 *мм* и силе тока короткого замыкания 10 *а*. Навеску пробы помещают в нижний графитовый электрод диам. 5 *мм*. Верхняя часть электрода имеет диам. 2 *мм*; в ней высверлена чашечка диам. 1,3 *мм* и глубиной 0,8 *мм*. Электрод с пробой устанавливают в спец. электрододержатель, помещенный в камеру. Гелий подается по резиновому шлангу из баллона в камеру держателя и выходит из отверстий вокруг нижнего электрода со скоростью 8 *л/мин*. Перед включением разряда He пропускают в течение 10 сек. Дуговой промежуток 3 *мм*, электрод с пробой включают анодом, продолжительность экспозиции 15 сек. Эталоны сплава приготовляют отвешиванием In и Ga и сплавлением их в пробирке под вакуумом (5 *мм* рт. ст.) при нагревании на глицериновой бане до 200°. Пробирку покачивают в течение 5 мин. при 200°, а затем охлаждают в воде при 25°. Приготовленные эталоны представляют собой однородный твердый р-р. Предложенная техника может быть применена для определения других элементов, имеющих наиболее чувствительные линии в той же области: Tl, Mo, Mn, K, Pb, Nb, Sr и Rb. В. Борзов

51590. Косвенный фотометрический метод определения индия. Нодзаки (インジウムの間接比色分析法.野崎亨), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1751—1752 (японск.)

51591. Метод определения небольших количеств свинца в минералах и горных породах. Йорданов, Кочева. (Метод за определяне на малки количества олово в минерали и скали. Йорданов Н., Кочева Л.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, 4, № 327—339 (болг.; рез. русск., нем.)

При установлении геологич. возраста минералов и

горных пород применяют 2 метода определения Pb. 1. Анализируемую пробу смешивают (1 : 1) со спектрально чистым углеродом и нагревают в кварцевой трубке (длина 6 *см*, диам. 8—10 *мм*) при 950—1100° и 1—2 *мм* рт. ст. Сублимат растворяют в 0,65 *мл* 58%-ной HNO_3, разбавляют водой до 20 *мл*, прибавляют 1 *мл* р-ра $CuSO_4$ (30 *мг* Cu) и подвергают электролизу. Выделенный PbO_2 растворяют в смеси 2—3 капли 58%-ной HNO_3 и 1 капли H_2O_2 и р-р выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10%-ном р-ре $SrCl_2$ в 0,1 н. HCl, прибавляют 1 каплю 0,5%-ного р-ра желатины и определяют Pb полярографически. При 1—10 γ Pb работают с объемами 0,1—0,4 *мм* (погрешность 8—10%), а при >30γ—Pb — с объемами 1—4 *мл* (погрешность 3—5%). 2. Пробу растворяют в смеси H_2SO_4 и HF, прибавляют 1 *мл* р-ра $HgCl_2$ (50 *мг*), разбавляют водой до 10—15 *мл*, подкисляют 0,1 н. р-ром HCl и насыщают сероводородом. Осадок HgS и PbS отфильтровывают, растворяют в царской водке, выпаривают досуха и нагревают в кварцевом тигле при 350—400° до полной сублимации S и HgS. В остатке определяют Pb полярографически. Погрешность при 50 γ Pb составляет ∼5%. Оба метода проверены при анализе ортита.

Н. Туркевич

51592. Спектральный метод определения малых количеств свинца в хроме и окиси хрома. Нибур, Потман (Verfahren zur spektrographischen Bestimmung sehr kleiner Bleigehalte in Chrommetall und Chromoxyd. Niebuhr Johannes, Pothmann Curt), Arch. Eisenhüttenwessen, 1957, **28**, № 1, 13—15 (нем.)

Навеску металлич. хрома 1 *г* обрабатывают р-ром HCl (1 : 1), добавляют воду до конц-ии 25 *мг/мл* Cr, отбирают 40 *мл* полученного р-ра, вносят 4 *мл* конц. H_2SO_4, нагревают до кипения, добавляют 2 *мл* HNO_3, упаривают до 20 *мл*, переносят в фарфоровый тигель, выпаривают досуха и прокаливают 30 мин. при 800°. Навеску полученной окиси Cr (100 *мг*) помещают в графитовый тигель, имеющий в верхней части конусообразную крышку с отверстием диам. 3 *мм* (внутренний и внешний диаметры тигля соответственно равны 7,5 и 9 *мм*, общая высота с крышкой 37,5 *мм*). Дно тигля толщиной ∼6 *мм* с внешней стороны заточено на притупленный конус. Определение Pb производят по методу двойной дуги. Между тиглем, служащим анодом, и нижним угольным электродом зажигают дуговой разряд при силе тока 13 *а*. Одновременно возникает дуга между верхней крышкой тигля и противоэлектродом при силе тока 1,8 *а*. Pb испаряется из окиси Cr, и пары поступают в верхний дуговой промежуток. Дуги поджигают ВЧ-токами. Предварительный обжиг 20 сек., продолжительность экспозиции 110 сек. Спектр регистрируют на спектрографе с диффракционной решеткой; аналитич. пара линий: Pb 2833,07—2833,5 А. Линия сравнения принадлежит мол. полосе. На линию Pb накладывается также линия полосы. Влияние наложения устраняется представительным определением относительной интенсивности обеих линий полос и внесением поправки. Для изготовления эталонов применяют окись Cr, полностью очищенную от Pb прокаливанием 0,25 часа при 1500° в вакууме, или же определяют остаточную конц-ию Cr методом добавок. Стандартная ошибка, характеризующая воспроизводимость результатов, равна ±15 % при 0,01% Cr и ±35% при 0,001% Cr.

Г. Кибисов

51593. Количественное определение свинца в эмалевых красках, содержащих свинцовый сиккатив. Кондратова В. П., Петрашень В. И., Научн. тр. Новочеркасс. политехн. ин-т, 1956, **27**(41), 211—312

Метод определения Pb электролизом азотнокислого р-ра, рекомендованный ранее для анализа шлаков (Файнберг. Технический анализ руд цветных металлов, 1946, стр. 307), применен для определения Pb в эмалевых красках, содержащих 0,2—1% Pb в виде металлорганич. соединений. Разработан быстрый метод предварительной подготовки эмалевой краски к анализу (сожжение навески ⩽2 *г* в муфельной печи при 500°), позволяющий сократить время растворения ее на 7—8 час. Получены удовлетворительные результаты.

Р. Моторкина

51594. Симпозиум по титану. III. Успехи в области анализа титановых сплавов. Виго (Symposium on titanium. III. Analytical developments. Vigo S.), J. Metals, 1957, 9, № 1, Sec. 1, 177—176, Discuss., 176—177 (англ.)

Обзор и обсуждение методов определения Cr, Fe, Mo, Mn, V, W, Al, C, Si, N, Cl, O и H в Ti-сплавах.

И. Каринская

51595. Определение тория в воде горячих источников и силикатных минералах. Исимори, Уэно, Аматацу (温泉水，ケイ酸鹽岩石中のトリウムの定量法森富太郎，上野馨，天辰浩久），日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 11, 1705—1707 (японск.)

51596. Определение тория в калильных сетках и стеклах титрованием комплексоном III с использованием в качестве индикатора пирокатехинового фиолетового. Малат, Пеликан, Сук (EDTA titration of thorium in gas mantles and in glasses with pyrocatechol violet as indicator. Malat M., Pelikan J., Suk V.), Chemist Analyst, 1956, **45**, № 3, 61—62 (англ.)

При определении Th в материале калильных сеток к навеске ∼0,5 *г* прибавляют 100 *мл* воды + 0,5 *мл* конц. HNO_3, осторожно кипятят ∼10 мин., охлаждают, прибавляют 100 *мл* воды 5—8 капель 0,1%-ного водн. р-ра пирокатехинового фиолетового и разб. NH_4OH до появления красновато-розовой окраски (pH 3—3,5) и титруют 0,1 *M* р-ром комплексона III до изменения окраски от красновато-розовой до лимонно-желтой. 1 *мл* 0,1 *M* р-ра комплексона III эквивалентен 23,21 *мг* Th, 26,41 *мл* ThO_2 и 55,22 *мг* $Th(NO_3)_4 \cdot 4H_2O$. Для определения Th в стеклах к 0,2—0,3 *г* тонкоизмельченной пробы прибавляют 10—20 *мл* дистил. воды + 2,5 *мл* конц. $HClO_4$, осторожно нагревают несколько минут при размешивании (не до кипения), разбавляют до ∼225 *мл*, прибавляют разб. NH_4OH до pH 3,5 (по индикаторной бумаге) и 5—8 капель 0,1%-ного водн. р-ра пирокатехинового фиолетового и титруют 0,1 *M* р-ром комплексона III. Продолжительность одного определения ∼30 мин.

А. Зозуля

51597. Открытие малых количеств ванадия с использованием ионообменника. Марасэ (イオン交換樹脂を使用するバナジウムの微量検出法. 村瀬 武男), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, **77**, № 12, 1826—1833 (японск.)

51598. Колориметрическое определение ванадия при помощи цитратов. Павлинова А. В., Элиософ Г. М. (Колориметричне визначення ванадію при допомозі цитратів. Павлінова А. В., Еліософ Г. М.) Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, **17**, 72—80 (укр., рез. русск.)

Для восстановления V (5+), в диванадил использованы соли лимонной к-ты. Образующаяся при этом интенсивно синяя окраска устойчива, подчиняется закону Бера и пригодна для колориметрич. и фотоколориметрич. определения V. Окраска еще заметна при конц-ии 0,0369 *мг/мл* V.

Резюме авторов

51599. Фотометрическое определение микрограммовых количеств урана в форме комплексного соединения торонола с четырехвалентным ураном. Форман

Райли, Смит (The absorptiometric determination of microgram quantities of uranium with the thoronol complex of quadrivalent uranium. Foreman J. K., Riley C. J., Smith T. D.), Analyst, 1957, 82, № 971, 89—95 (англ.)

При взаимодействии U (4+) в среде разб. HCl или HNO_3 с Na-солью 1-(*о*-арсонофенилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (I) (торонол) образуется окрашенное в красный цвет комплексное соединение, устойчивое в водно-ацетоновом р-ре. Установлено, что комплекс имеет состав U (торонол)$_2$, константа устойчивости $k = 9{,}2 \pm 0{,}5 \cdot 10^9$. UO_2^{2+} предварительно отделяют от Fe, Co, Ni и Bi экстрагированием. Анализируемый р-р (1 *мл*) разбавляют до 5 *мл* 1 *M* р-ром HCl, добавляют 2 *мл* 5%-ного р-ра купферона и экстрагируют хлороформом (15 *мл*); к водн. фазе добавляют 1 каплю р-ра фенолфталеина и 20 *мл* насыщ. р-ра этилендиаминтетрауксусной к-ты устанавливают pH на уровне 6 (ацетатный буферный р-р), добавляют 5 *мл* 5%-ного р-ра диэтилдитиокарбамината Na и 20 *мл* 0,3 *M* $Ca(NO_3)_2$ для связывания избытка этилендиаминтетрауксусной к-ты. Водн. фазу экстрагируют хлороформом (3× 15 *мл*), органич. фазу реэкстрагируют 10%-ным р-ром $(NH_4)_2CO_3$, выпаривают, остаток прокаливают 30 сек., растворяют в 2 *мл* конц. HCl, вновь выпаривают и растворяют в 1 *мл* 3 н. HCl. К р-ру добавляют 15 *г* очищ. Pb-дроби, встряхивают, добавляют 20 *мл* ацетона, 1 *мл* 0,5%-ного р-ра торонола, разбавляют до 25 *мл* и фотометрируют в 4-*см* кювете фотометра Спеккера с фильтром Илфорд № 605. Метод чувствителен и точен. И. Каринская

51600. **Полярографическое определение урана в урансодержащих минералах. Борлера** (Dosamento polarografico dell.uranio nei minerali uraniferi. Borlera Maria Lucco), Ricerca scient., 1956, 26, № 10, 3097—3107 (итал.; рез. англ., нем., франц.)

Разработан метод полярографич. определения U на фоне лимонной и серной к-т. 2—5 *г* тонкоизмельченного минерала (~500 γ U) выпаривают с 50 *мл* царской водки досуха, остаток обрабатывают разб. соляной к-той (40—50 *мл*) и отфильтровывают SiO_2. В случае присутствия больших кол-в SiO_2 пробу разлагают в Pt-тигле смесью конц. HF и HCl. Фильтрат выпаривают досуха и остаток растворяют в 10—15 *мл* 5%-ной HNO_3. При наличии SO_4^{2-} прибавляют несколько *г* $Ca(NO_3)_2$ и отфильтровывают $CaSO_4$. Р-р концентрируют до 7—8 *мл*, смешивают с 12—15 *г* целлюлозного порошка, полученную сухую массу помещают в хроматографич. колонку (30 × 2,5 *см*) вместе с 16—18 *г* целлюлозы, элюируют эфиром (65 *мл*), содержащим 5% HNO_3, и из элюата после добавления 10 *мл* воды отгоняют эфир. Остаток выпаривают с 25 *мл* 2 н. H_2SO_4 и 5 *мл* $HClO_4$ до паров SO_3, разбавляют водой (20 *мл*), обрабатывают 0,7—1,5 *г* $NH_2OH \cdot HCl$ при 60—70° (для восстановления Fe^{3+}), прибавляют 42 *г* лимонной к-ты, разбавляют водой до 100 *мл* и полярографируют при 25±0,2° на полярографе типа Сарджент. При >1000 γ U предварительное концентрирование U хроматографич. методом необязательно. Описанным способом легко определяют 0,1—0,2 % U в минерале, содержащем ~10% Fe. Th в кол-ве 1 : 10 и As^{3+} в кол-ве 1: 15 не мешают. В присутствии PO_4^{3-} (~0,5 *M* H_3PO_4) погрешность метода составляет <2,5%. Н. Туркевич

51601. **Изучение методов определения марганца с помощью висмутата натрия. II. Одновременное фотометрическое определение хрома и марганца. III. Открытие и титриметрическое определение марганца. Киёта, Ямамото** (ビスマス酸ナリウムを用いるマソガンの分析法に關する研究.第1報.クロムの比色定量およびマンガンとの同時比色定量について. 第3報. 定性および容量分析法について. 清田壽, 山本俊夫), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1746—1749: 1749—1751 (японск.)

Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8486.

51602. **Определение железа в титановой губке, титановых сплавах и рудах. Автоматическое дифференциальное спектрофотометрическое титрование электролитически генерируемыми ионами трехвалентного титана. Мальмстадт, Робертс** (Determination of iron in titanium sponge, alloys, and ores. Automatic derivative spectrophotometric titration with electrolytically generated titanous ion. Malmstadt Howard V., Roberts Charles B.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 9, 1412—1416 (англ.)

Образец (~1 *г*) растворяют в 30 *мл* 5 *M* H_2SO_4 (3—5 час.) или в смеси 30 *мл* 5 *M* H_2SO_4 и 10 *мл* 45%-ной HBF_4 (15—20 мин.) при нагревании. К полученному р-ру в стакане для титрования добавляют 2 *мл* конц. HCl, насыщ. р-р $KMnO_4$ до появления малиновой окраски (для окисления Fe и Ti), а затем ~0,3 *г* азида Na (для разрушения избытка $KMnO_4$); р-р разбавляют до 150 *мл* добавлением 4 *M* H_2SO_4 и кипятят 5 мин. для разрушения избытка NaN_3 и удаления Cl_2 и O_2, которые могут присутствовать. Р-р охлаждают до 75° и добавляют 1 *мл* метиленового голубого (0,0? *M* р-р в 2 *M* HCl, предварительно пропущенный для восстановления через серебряный редуктор). Стакан с р-ром помещают в соответствующее отделение спектрофотометрич. титратора (РЖХим, 1957, 27124) и Fe^{3+} автоматически титруют электролитически генерируемыми ионами Ti^{3+}, получаемыми из анализируемого же образца. Описан генераторный электрод, обеспечивающий 100%-ный выход Ti^{3+} в кислых р-рах. Относительная ошибка при >3% Fe составляет 0,1%; абс. ошибка 0,003%. Продолжительность определения (включая растворение) ~35 мин. Л. Чистяков

51603. **Применение смешанных растворителей для колориметрического определения кобальта. Павлинова А. В.** (Застосування змішанних розчинників для колориметричного визначення кобальту. Павлінова А. В.) Наук. зап. Чернівецьк. ун-ту, 1955, 17, 85—91 (укр., рез. русск.)

Установлено, что смеси C_2H_5OH-вода-этилацетат и C_2H_5OH-вода-амилацетат при определенных соотношениях компонентов дают однородный р-р и с успехом могут заменить ацетон при колориметрич. определении Co. Резюме автора

51604. **Хлорид диметилфенилбензиламмония как реагент для весового определения платины. Райан** (Dimethylphenylbenzylammonium chloride: a reagent for the gravimetric determination of platinum. Ryan D. E.), Canad. J. Chem., 1956, 34, № 12, 1683—1686 (англ.)

Хлорид диметилфенилбензиламмония $[CH_3\text{-}N(CH_3)_2\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5]Cl$ (I) количественно осаждает Pt (4+) из р-ров HBr в широком интервале конц-ий HBr. Для определения Pt (4+) р-р, содержащий $PtBr_4$, разбавляют до 100 *мл*, прибавляют р-р Br_2 в конц. HBr и при перемешивании 5%-ный р-р I (5 *мл* р-ра I на каждые 10 *мл* Pt) и оставляют при комнатной т-ре на 3 часа. Осадок отфильтровывают через пористый фарфоровый тигель, промывают 0,1%-ным водн. р-ром I и высушивают при 110°; фактор пересчета 0,1776. Нитраты и хлориды Pt для их превращения в бромид упаривают с HBr или NaBr на паровой бане досуха. Pb не мешает; в присутствии платиновых металлов последние удаляют гидролитич. осаждением, фильтрат упаривают, переводят Pt в $PtBr_6^{2-}$ и определяют, как описано выше. Для приготовления I смесь эквимолярных кол-в бензилхлорида и диметиланилина выдерживают при обычной т-ре до выделения кристаллич. массы, последнюю отфильтровывают, промывают

эфиром до удаления бензилхлорида и диметиланилина, растворяют в C_2H_5OH и перекристаллизовывают добавлением этилацетата. I не дает осадка с Cu^{2+}, As^{3+}, As^{5+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{3+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mg^{2+}, UO_2^{2+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, Ce^{4+}, Cl^-, $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-}, $Fe(CN)_6^{3-}$, Br^-, CH_3COO^-, NO_3^-, SCN^-, JO_4^- и CO_3^{2-}; осадки с I дают Bi^{3+}, Sb^{3+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Sn^{4+}, ClO_4^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$, VO_4^{3-} и $Fe(CN)_6^{4-}$.

А. Зозуля

51605. Определение содержания трития в жидкостях. Грачева Е. Г., Хусаинова Ш. Г., Атомн. энергия, 1957, 2, № 1, 70

Для определения трития в жидкостях, не содержащих других радиоактивных элементов, предложено использовать тормозное излучение, вызываемое β-частицами трития в в-ве пробы. Анализируемую жидкость помещают в виде тонкого слоя (высота 1,5 *см*) перед счетчиком торцевого типа (окошко 4 *мг/см*^{2}, диам. ~40 *мм*); сосуд с жидкостью накрывают Al-крышкой (толщина 18 μ). Кол-во трития в пробе находят сравнением со стандартным образцом. Описанным методом определяют ⩾10^{-4} *кюри/л* трития.

Т. Леви

51606. Определение гидроксиламина в растительных материалах. Ямбор, Кишш (Determination of hydroxylamine in plant materials. Jámbor B., Kiss J.), Acta biol. Acad. sci. hung., 1956, 7, № 1, 2—23 (англ.; рез. русск., нем.)

Критически изучены модифицированный метод Блома (Jambor B., Agrokémia és talajtan, 1951, 1, № 1, 51—66; Lemoigne M. и др., Bull. Soc. chim. biol., 1936, 18, 841—867) и метод Лемуаня (Lemoigne M. и др., Bull. Soc. chim. biol., 1937, 19, 1350—1360) для определения гидроксиламина.

Т. Леви

51607. Проба на содержание фосфора в железных рудах на местах их залежей и на складах. Фернлунд, Цехнер, Эрикссон (Fosforprov pä järnmalm i fast klyft och i upplag. Fernlund Uno, Zechner Sepp, Eriksson Sven-Olof), Jernkontorets ann., 1956, 140, № 5, 389—391 (шведск.; рез. нем.)

Предложен быстрый качеств. и полуколич. метод определения P в рудах с помощью хинолинванадатомолибдатного реактива (I). I приготовляют смешением р-ров А, Б и В. Р-р А: 100 *г* $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ растворяют в 250 *мл* воды, 115 *мл* конц. HCl и 100 *мл* конц. HNO_3; р-р Б: 14 *мл* хинолина растворяют в 160 *мл* воды, 75 *мл* конц. HCl и 60 *мл* конц. HNO_3; р-р В: 2 *г* V_2O_5 растворяют в р-ре NaOH, нейтрализованном 1 *M* р-ром HCl и разбавленном водой до 800 *мл*. Полученную смесь фильтруют через 24 часа. ~0,2 *г* измельченной руды обрабатывают 10 сек. 4—5 каплями конц. HCl, а затем ~25 *мл* р-ра I. По объему выделяющегося желтого осадка устанавливают (после 4—5 мин.) приблизительное содержание P.

Н. Туркевич

51608. Метод быстрого определения мышьяка в рудах и других неметаллических материалах, а также в стойких к азотной кислоте ферросплавах. Плоум (Verfahren zur schnellen Bestimmung des Arsens in Erzen und anderen nichtmetallischen Stoffen sowie in salpetersäurebeständigen Ferrolegierungen. Ploum Heinrich), Arch. Eisenhüttenwesen, 1956, 27, № 12, 761—766 (нем.)

Метод определения As в растворимых в HNO_3 металлах (РЖХим, 1957, 27204) модифицирован и применен для определения As в рудах, спеках, шлаках, стеклах и в стойких к HNO_3 сплавах. Описан способ выделения As сорбцией на $Fe(OH)_3$. Дистилляцию As производят из р-ров, содержащих $ZnCl_2$; As в дистиллате определяют потенциометрически.

Т. Леви

51609. Быстрые методы анализа металлов и минерального сырья. II. Определение сурьмы в необогащенных рудах и концентратах. Долежал, Беран (Rychlè metodu v analyse kovů a nerostných surovin. II. Stanovení antimonu v dolových rudách a koncentrátech. Doležal Jan, Beran Přemysl), Chem. listy, 1956, 50, № 11, 1757—1760 (чешск.)

Разработан простой полярографич. метод быстрого определения Sb в необогащенных рудах и концентратах. Тонко измельченный образец растворяют при нагревании в небольшом кол-ве конц. H_2SO_4 и р-р разбавляют водой и конц. HCl. Мешающее влияние Fe, Cu и As устраняют восстановлением гипофосфитом. Затем к р-ру прибавляют конц. HCl до получения кислотности ~8 н. по HCl и полярографируют обычным способом. Содержание Sb находят по высоте полярографич. волны, соответствующей восстановлению Sb^{3+} до металлич. Sb. Для четкого различия волн Sb и Cu^+ полярографируемый р-р насыщают хлоридом K и полярографирование ведут при низком напряжении; четкость различия волн Sb и Cu^+ уменьшается в присутствии больших кол-в H_2SO_4 и желатины. Конц-ия Cu не должна превысить отношения Cu : Sb = 1 : 1. Образцы с высоким содержанием Cu, а также образцы, содержащие Bi (волны Sb и Bi сливаются), предварительно сплавляют со смесью Na_2CO_3 + S; выделенные сульфиды As, Sb и Sn растворяют в 0,2 *M* NaOH и фильтрат окисляют перекисью водорода. Средняя ошибка определения Sb в рудах и концентратах составляет соответственно 10 и 5%. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 41474.

Karel Kámen

51610. Титриметрическое определение сурьмы в сурьмяно-свинцовых сплавах. Браун, Форшоу, Хейс (The volumetric determination of antimony in antimony lead alloys. Brown E. G., Forshaw I. P., Heyes T. J.), Metallurgia, 1957, 55, № 327, 45—47 (англ.)

Сурьмяно-свинцовый сплав, содержащий не более 12% Sb, растворяют в смеси CH_3COOH и H_2O_2. Sb (5+) восстанавливают до 3-валентного состояния при помощи р-ра SO_2 и титруют р-ром $KBrO_3$. Метод дает воспроизводимые и точные результаты.

В. Сазанова

51611. Определение кислорода в стали методом диффузии в алюминий. Карльссон (Determination of oxygen in steel by the aluminium diffusion method. Carlsson C. Georg), Jernkontorets ann., 1956, 140, № 8, 551—574 (англ.; рез. шведск.)

Изучен ранее описанный метод определения O в стали (Gotta A., Arch. Eisenhüttenvesen, 1943—1944, 17, 53—55). Установлено, что причиной погрешностей при определении O могут являться слишком высокое содержание Al в поверхностном слое, недостаточная диффузия O_2 в Al и наличие O в поверхностном слое, удаляемом при травлении. Для устранения 1-й причины погрешностей, имеющей место, в частности, при анализе сталей с высоким содержанием C, рекомендуется вести процесс отжига в 2 стадии; 2-й отжиг выполняют в атмосфере H_2. Для устранения 2-й причины погрешностей рекомендуется применять более тонкие диски, вести анализ при более высокой т-ре и увеличить время отжига. 3-ю причину погрешностей, характерную для раскисленной стали с низким содержанием C, устраняют ведением процесса травления так, чтобы при этом происходило удаление лишь тонкого слоя материала (2 мин. при помощи разб. HCl, 1 : 1). Модифицированный метод определения O в стали дает лучшие результаты, чем метод вакуум-плавки, и характеризуется более высокой чувствительностью.

Т. Леви

51612. Определение кислорода в титане, цирконии, хроме, ванадии и сталях комбинированным методом бромирования-восстановления углеродом. Коделл, Норуиц (Determination of oxygen in titanium, zirconium, chromium, vanadium, and steels by bromination — carbon reduction method. Codell

M a u r i c e, N o r w i t z G e o r g e), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 2006—2011 (англ.)

Ранее описанный метод определения O в Ti и Ti-сплавах (РЖХим, 1956, 36184) усовершенствован и применен для определения O в Ti, Zr, Cr, V и сталях. Поправка на глухой опыт значительно уменьшена (до 0,1 мг CO_2 в 1 час) главным образом за счет тщательной предварительной очистки брома и применения смеси $CuSO_4$ + прокаленный асбест, помещаемой в поглотительной трубке за аскаритом. Для ускорения р-ции т-ру реакционной трубки рекомендуется поддерживать на уровне 925° вместо ранее предложенной 815°. Получены устойчивые результаты при применении для задерживания $TiBr_4$ и Br_2 сухого льда вместо смеси сухой лед + спирт. Результаты определения O усовершенствованным методом в большинстве случаев хорошо согласуются с данными других методов; лишь при анализе образцов V полученные результаты не совпадают с данными метода вакуум-плавки. О. Горлова

51613. Определение кислорода в металлическом магнии. Ода, Савабэ (酸化マグネシウムの定量法. 小田仲彡, 澤邊重治), 工業化學雜誌, (フッ素の比色定量法の研究. 第1報. ジルコニウム-ープルプリスンルホン酸ナトリウムレーキによる方法について. 脇元作郎), 日本化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 12, 1445—1446 (японск.)

51614. Спектрофотометрическое определение селена в нержавеющих сталях и меди с помощью 3,3′-диаминобензидина. Чжэн (Spectrophotometric determination of selenium in stainless steels and in copper by 3.3′-diaminobenzidine, C h e n g K. L.), Chemist Analyst, 1956, 45, № 3, 67—68 (англ.)

Метод состоит в экстрагировании толуолом комплексного соединения Se с 3,3′-диаминобензидином (I) и последующем фотометрировании полученного экстракта. К 0,5—1 г нержавающей стали прибавляют 10 мл конц. HCl + 5 мл конц. HNO_3, нагревают до полного растворения, упаривают до ~5 мл, охлаждают, приливают 50 мл воды, при необходимости фильтруют и разбавляют до 250 мл. К аликвотной порции полученного р-ра (≤100 γ Se) прибавляют 0,1 *M* р-р комплексона III (0,2 мл на 1 мг пробы), 7 *M* NH_4OH до pH 2—4, 2 мл 2,5 *M* HCOOH (pH конечного р-ра 2—3) и 2 мл 0,5%-ного водн. р-ра I, выдерживают ~30 мин., прибавляют 7 *M* NH_4OH до pH 6—7, встряхивают с 10 мл толуола ~30 сек., центрифугируют и фотометрируют толуоловый слой при 420 мμ (нулевой р-р — толуол; вводят поправку на глухой опыт). Для определения Se в меди 1 г последней растворяют в смеси 10 мл H_2O + 10 мл конц. HNO_3, упаривают до 2—3 мл, добавляют ~40 мл воды, 6,5 г твердого комплексона III, 7 *M* NH_4OH до растворения твердых в-в, конц. HCl до pH 2,5—3,0, 5 мл 2,5 *M* HCOOH и далее поступают, как описано выше. Окраска р-ров подчиняется закону Бера при конц-ии до 100 γ Se в 10 мл экстракта. Описанный метод чувствительнее и удобнее метода, основанного на восстановлении Se. А. Зозуля

51615. Фотометрическое определение фтора. Гёке (Die photometrische Bestimmung von Fluor. G ö k e e G e r h a r d), Lab.- Praxis, 1957, 9, № 2, 13-14 (нем.)

Метод определения F в минералах основан на измерении степени ослабления окраски перекисного комплекса Ti(4+) от действия F^-. SiO_2 и полуторные окислы предварительно отделяют. Фотометрируют при 436 мμ. А. Давыдов

51616. Определение фтора в присутствии фосфат-иона с помощью ализаринового комплекса циркония. Применение к природным фосфатам. Вижье (Contribution à l'étude du dosage du fluor par le complexe alizarine-zirconium en présence de l'ion phosphorique. Application aux phosphates naturels. V i g i e r R.), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 2, 160—167 (франц.)

Метод основан на ослаблении ионом F^- красной окраски ализаринового комплекса Zr. 100 мг образца сплавляют в Pt-чашке с 1 г смеси K_2CO_3 и Na_2CO_3 (1 : 1) в течение 5 мин., выщелачивают 20%-ной HCl (100 мл), фильтруют и разбавляют до 500 мл. В 3 мерные колбы емк. 100 мл наливают 25,10 и 5 мл р-ра NaF (10 γ/мл F) и по 10 мл р-ра P_2O_5 + CaO + Na_2CO_3 + K_2CO_3 (97 мг $(NH_4)H_2PO_4$ + 178 мг $CaCO_3$ + 1 г Na_2CO_3 + +1 г K_2CO_3 растворяют в 200 мл 20%-ной HCl и разбавляют водой до 1 л). В другие мерные колбы емк. 100 мл вводят по 10 мл анализируемого р-ра. Во все колбы добавляют 20 мл HCl (1 : 4), 20 мл реактива (2 г нитрата Zr растворяют в 200—300 мл воды, добавляют 100 мл р-ра HCl (уд. в. 1,19) и разбавляют до 1 л; к 100 мл полученного р-ра добавляют 100 мл HCl, разбавляют до 500 мл, добавляют 75 мл р-ра ализаринового красного S (2 г/л), доливают до 1 л и через 15 час. фильтруют) и разбавляют до 100 мл водой. Фотометрируют через 1 час при 520 мμ; р-ром сравнения служит р-р 250 μ/мл F. Содержание F определяют по калибровочной кривой. Погрешность ~4%. М. Пасманик

51617. Спектрофотометрическое определение фторидов. I. Метод с использованием лака пурпуринсульфоната циркония и натрия. Вакимото (フッ素の比色定量法の研究・第1報・ジルコニウムープルプリンスルホン酸ナトリウムレーキによる方法について. 脇元作郎), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1489—1492 (японск.)

51618. Аналитическое изучение фторидов. II. Фотометрическое определение фторидов в растениях с использованием комплекса тория с неоторином. Эми, Хаями フッ素の分析化學的研究. 第2報. Fh = Neo'Fhorinによる植物中のフッ素の比色量法. 江見浩一, 速水讓), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 11, 1656—1658 (японск.) Сообщение I см. РЖХим, 1957, 8537.

51619. Изучение методов определения двуокиси хлора в воде. Германович, Сикоровская (Badania nad oznaczaniem dwutlenku chloru w wodzie. H e r m a n o w i c z W., S i k o r o w s k a C.), Roczn. Państw. zakl. hig., 1956, 7, № 6, 511—520 (польск.; рез. русск., англ.)

С целью выбора наиболее удобного метода определения ClO_2 в питьевой воде сравнены результаты йодометрич., а также колориметрич. (с *о*-толидином (I) и тирозином (II)) методов. При йодометрич. методе к 100 мл пробы прибавляют 10 мл H_2SO_4 (1 : 50) и 10 мл 10%-ного р-ра KJ и через 5 мин. титруют выделившийся J_2 0,002 н. р-ром $Na_2S_2O_3$. При колориметрич. методе с применением I к 100 мл пробы прибавляют 0,1 мл HCl (1:1), 1 мл насыщ. р-ра $(COOH)_2$ (для удаления свободного Cl_2) и через 10 мин. 5 мл р-ра I; колориметрируют через 5 мин. При наличии в воде NH_3 к пробе добавляют 5 мл 0,1 н. Na_3AsO_3. При колориметрич. методе с применением II к 100 мл пробы прибавляют 2 мл р-ра II (растворяют 0,300 г II в 100 мл 0,1 н. NaOH и разбавляют до 1 л р-ром, содержащим в 1 л 97 мл лед. CH_3COOH и 150 г ацетата Na) и сравнивают через 10 мин. со стандартными р-рами, приготовленными смешением р-ров $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (14 г/1 л), K_2CrO_4 и $K_2Cr_2O_7$ (0,155 г $K_2Cr_2O_4$ и 0,465 $K_2Cr_2O_7$ в 1 л 0,1 *M* фосфатного буферного р-ра). Последний метод дает хорошие результаты при >0,2 мг/л ClO_2. Н. Туркевич

51620. Определение йода в йодтаннинововом сиропе. Биллертова, Цешинский (Oznaczanie zawartości jodu w syropie jodogarbnikowym. B i l l e r t o w a T., C i e s z y n s k i T.), Farmac. polska, 1956, 12, № 11, 299—301 (польск.)

Для определения J в йодтаннинововом сиропе модифи-

цирован метод Ланга (Lang R., Z. anorgan. und allgem. Chem., 1922, 122, 332). 10 г пробы кипятят 20 мин. с обратным холодильником с 10 мл лед. CH_3COOH и 1 г Zn-пыли. К полностью обесцвеченной смеси прибавляют 35 мл горячей воды и р-р фильтруют через ватку, которую затем дважды промывают горячей водой (по 15 мл). К охлажд. фильтрату прибавляют 15 мл ~1,2 н. HCl, 5 мл 5%-ного р-ра KCN и титруют 0,1 н. р-ром KJO_3 в присутствии крахмала. Н. Туркевич

51621. **Определение содержания влаги в пробе для анализа. Крофорд** (Determination of the moisture content of the «analysis» sample. Crawford A.), Fuel, 1957, 36, № 1, 7—25 (англ.)

Изучены различные варианты метода определения влаги в пробах угля: метод воздушной сушки (прямой и косвенный) и метод дистилляции. Установлено, что для получения точных результатов пробы для последующего анализа должны иметь то же влагосодержание, как и пробы, использованные для определения влажности; пробы должны быть хорошо перемешаны. Вес проб должен составлять 50 г при влажности >10% и 100 г при влажности <10%. При определении влаги методом азеотропной дистилляции рекомендуется употреблять толуол, имеющий четкую т-ру кипения (110°); нагревание ведут до прекращения образования капель воды и просветления слоя р-рителя над конденсатом (2—3 часа); объем толуола должен составлять 200 мл. Для выполнения дистилляции используют аппарат Кёлера (приведена схема) или аппарат Дина и Старка. Результаты, полученные различными методами, табулированы. Т. Леви

51622. **Определение воды в гигроскопических материалах, содержащих растворимые твердые вещества, методом ядерного магнитного резонанса. Палмер, Элскен** (Determination of water by nuclear magnetic resonance in hugroscopic materials containing soluble solids. Palmer K. J., Elsken R. H.), J. Agric. and Food chem., 1956, 4, № 2, 165—167 (англ.)

Изучено влияние растворимых твердых в-в на результаты определения воды в пищевых продуктах (сахар, молоко и яблочный сок) методом ядерного магнитного резонанса. Установлено, что характер поглощения ядер водорода твердых в-в не отличается от характера поглощения ядер водорода воды. Поэтому при определении воды в этом случае пользуются калибровочной кривой или выведенным авторами ур-нием. Т. Леви

51623. **Спиртово-йодный метод экстрагирования включений из стали. Гарсайд, Руни, Белли** (The alcoholic-iodine method for the extraction of inclusions from steel. Garside J. E., Rooney T. E., Belli J. J. J.), J. Iron and Steel Inst., 1957, 185, № 1, 95—103 (англ.)

Рассмотрены успехи применения спиртово-йодного метода определения окислов в стали. Описаны усовершенствования аппаратурного оформления метода. Обсуждено применение метода в анализе различных типов сталей. А. Зозуля

51624. **Видоизмененный общий стандартный метод спектрального анализа нержавеющих сталей. Кеннеди** (Revised mutual standard method for spectrographic analysis of stainless steels. Kennedy W. R.), Trans. Southeast. Semin. Spectroscopy, 1954, 8, № 9, 30—35 (англ.)

Ранее описанный метод определения Cr и Ni в сталях (Coulliette J. H., Industr. and Engng Chem., Analyt. Ed., 1943, 15, 732) модифицирован и применен также для определения Si, Mn, Nb, Ti, Cu и Mo. Образцы отливают в виде массивных брусков, рабочую поверхность которых зачищают наждачным кругом. Верхним электродом служит заточенный на полусферу графитовый стержень. Возможен анализ проб в виде стержней диам. 6—7 мм, заточенных на конус с углом 120°. Спектры фотографируют во втором порядке на большом спектрографе фирмы Baird на пленках Eastman № 1. Спектры возбуждают в разряде низковольтной искры от универсального генератора ARL 4700 при 60 разрядах в 1 сек., емк. 10 μф, самоиндукции 50 μ гн. Верхний электрод — анод, обыскривание 5 сек., экспозиция 70 сек., ширина щели 75 μ, межэлектродный промежуток 2 мм. Приведены также условия возбуждения спектра между парой стержней, но при анализе проб, отлитых в виде брусков, получают более точные результаты. Находят относительные интенсивности линий всех элементов в спектрах эталонов и проб, принимая Fe за элемент сравнения. Аналитич. линии (в Å): Si 2881,57—Fe 2883,7; Mn 2933,06 — Fe 2926,58; Cr 3169,19—Fe 3259,04; Cr 3169,19— Fe 3255, 89; Ni 3087,07 — Fe 3259,04; Ni 3080,75 — Fe 3255, 89; Ni 3012,00 — Fe 3259,04; Nb 3194,97 — Fe 3259,04; Nb 3194,97 — Fe 3255,89; Ti 3168,52 — Fe 3259,04; Ti 3168,52— Fe 3255,89; Ti 3372,80 —Fe 3255,89; Cu 3273,96—Fe 3265,61; Mo 3087,6 — Fe 3259,04; Mo 2816,15 — Fe 3259,04. Результаты спектрального анализа хорошо согласуются с данными хим. анализа. Т. Гуревич

51625. **Спектрохимический анализ серого и белого чугунов. Карльссон** (Spectrochemical analysis of grey and white cast iron. Carlsson C. Georg), Jernkontorets ann., 1956, 140, № 2, 137—147 (англ. рез. шведск.)

Предложен метод определения 1,5—3,5 % Si в чугуне. Плоские концы образцов, взятых в виде стержней диам. 10—15 мм, обтачивают на абразивном круге. Состояние обыскриваемой поверхности сильно влияет на точность анализа. Контрэлектродом служит графитовый стержень, заточенный на конус с углом 120°. Межэлектродный промежуток 3 мм устанавливают с точностью до 0,1 мм. Рабочую поверхность электрода располагают вертикально, контрэлектрод — горизонтально так, чтобы поверхность, поражаемая искрой, находилась от краев образца не менее чем на 3 мм. Измерения интенсивностей линий производят при помощи фотоэлементов типа 1P28 на среднем спектрографе фирмы Hilger с входной щелью высотой 2 мм, шириной 20 μ и выходными щелями шириной 40 μ. Расстояние от источника света до щели 85 мм, освещение без линзы. Спектры возбуждают низковольтной искрой при емк. 2 μ ф, самоиндукции 5 μ гн, сопротивлении 0 ом, силе тока 2,5 а; обыскривание 20 сек., экспозиция 15 сек. Аналитич. линии Si 2516,12 — Fe 3059,09 Å. Градуировочные графики строят в координатах: отклонение стрелки прибора — процент Si. Анализ обоих видов чугунов производят по одному графику. При анализе белых чугунов ошибка равна ± 1,0 — 1,5%, для серых ± 1 — 2%. Т. Гуревич

51626. **Количественный спектральный анализ карбида кремния при искровом возбуждении спектров. Хегеман, Гизен, Зибель** (Quantitative Spektralanalyse von Siliziumkarbid mit Funkenanregung. Hegemann F., Giesen K., Sybel Ch. von), Ber. Dtsch. keram. Ges., 1956, 33, № 12, 387—390 (нем.)

Описан метод определения Fe, Al и Ti. Смешивают пробу в отношении 1 : 1,5 с угольным порошком и прессуют под давл. 2000 кГ/см² в стержни весом 300 мг и размером 2 × 3 × 20 мм. В порошок вводят Ni из расчета 10% по отношению к SiC. Спектры возбуждают в конденсированной искре от генератора Фейсснера при емк. 3450 пф, самоиндукции 0,8 мгн и искровом промежутке 4,5 мм. Спектры фотографируют на среднем спектрографе при ширине щели 20 μ с обыскриванием 4 мин. и экспозицией 6 мин. Эталоны изготовлены из образцов SiC Национального бюро стандартов и чистого SiC в пределах конц-ии (в %): Fe 0,017—0,45, Al 0,008—

в,23 и Ti 0,005%. Второй комплект эталонов приготовлен введением в чистый SiC окислов Fe, Al и Ti. Градуировочные графики строят в логарифмич. координатах по линиям (в А): Fe 2599,6 — Si 2987,6, Fe 2599,6— Ni 3050,8, Al 3092,7 — Si 2987,6, Al 3092,7— Ni 3050,8, Ti 3088, 0 — Si 2987,6 и Ti 3088,0 — Ni 3050,8. Графики для разных комплектов эталонов не совпадают. Существенного выигрыша в точности анализа по линиям Ni не получено. Ошибка анализа, характеризующая воспроизводимость, находится в пределах от ±1,9 до ±3,2%. Г. Кибисов

51627. Химический анализ предметов древней культуры. Ивасаки (古文化財の分析. 岩崎友吉), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 11, 649—653 (японск.)

Обзор. Библ. 50 назв.

См. также: Приборы для определения: воды по Фишеру 51708; H_2SO_4 в хромовых ваннах 51709; окислов азота в воздухе 51705. Анализ минералов 51033. Определение: NH_3 17100Бх; неорг. в-в в биол. материале 16121 Бх, 16123 Бх, 16132Бх; Са в серных мазях 52520; хлора в молоке 53321. Газоанализаторы 53547 — 53551

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редакторы *А. И. Бусев. Ф. П. Судаков*

51628. Гексанитратоцерат аммония как реактив для количественного окисления органических веществ в спиртовой среде. Дайапер, Ричардсон (Alcoholic hexanitrato ammonium cerate as a quantitative oxidant for organic substances. Diaper D. G. M., Richardson F. R.), Canad. J. Chem. 1956, 34, № 12, 1835—1837 (англ.)

Обесцвечивание оранжевой окраски, развивающейся при взаимодействии между спиртом и $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ (I), под действием легкоокисляющихся в-в (Duke F. R., Smith F. S. Industr. and Engng Chem., Analyt Edit, 1940, 12, 201), использовано для титриметрич. и фотометрич. определения ряда органич. в-в. 1. Р-р анализируемого в-ва в CH_3OH (или C_2H_5OH) титруют водн. р-ром I (0,1—0,3 *M*) в присутствии HNO_3 (конечная конц-ия HNO_3 0,1—0,2 н.), катализирующей р-цию окисления. Избыток I вызывает появление желто-оранжевой окраски. На титрование анетола и $H_2C_2O_4$ расходуется соответственно 1,5 и 2 *экв* окислителя. 2. К 0,01 *M* р-ру I в CH_3OH прибавляют анализируемое в-во и фотометрируют с зеленым фильтром; для каждого в-ва производят серию измерений со стандартами; содержание определяемого в-ва находят интерполяцией. Погрешность определения $\leqslant 10$ *мл* в-ва соответствует ± 0,1 *мг* в 10 *мл* р-ра. Спирт. р-р I до введения анализируемого в-ва выдерживают 15—20 мин. в темноте. Разработанные методы применены для определения анетола, NH_2OH, $H_2C_2O_4$, оксимов циклогексанона, циклоогептанона, гептальдегида и масляного альдегида. Т. Леви

51629. Некоторые ультрамикрометоды в количественном органическом элементарном анализе. Кирстен (Einige Ultramikromethoden in der quantitativen organischen Elementaranalyse. Kirsten Wolfgang J.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 836—842 (нем.; рез. англ., франц.)

Дано краткое описание ультрамикрометодов для определения S, N, C и H в органич. соединениях. Ев. Терентьева

51630. Микроанализ перфторированных соединений. Раш, Крукшанк, Родс (Microanalysis of perfluoro compounds. Rush Cecil A., Cruikshank Stewart S., Rhodes Erna J. H.), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 858—862 (англ.; рез. нем., франц.)

С и Н определяют сожжением в токе O_2 в трубке, наполненной следующими в-вами: I слой Ag, $3MgO \cdot Al_2O_3$, Ag (950°); II слой Ag, Pb_2O_3 (450°); III слой Ag, PbO_2, Ag (180°). Метод дает хорошие результаты при анализе в-в, содержащих P, N, S, Cl, Br и O. Для определения F навеску вместе с металлич. Na помещают в Ni-бомбу с Pb-или Cu-прокладкой; жидкие образцы берут в стеклянных капиллярах. Дно бомбы нагревают ~20 сек. при т-ре красного каления в пламени кислородной горелки; верх бомбы охлаждают водяной рубашкой. По охлаждении избыток Na разлагают этиловым спиртом (20 *мл*), р-р фильтруют, нейтрализуют, забуферируют и титруют 0,02 н. р-ром $Th(NO_3)_4$. Если присутствует P, то р-р предварительно отгоняют. В присутствии металлов р-р предварительно пропускают через ионообменную колонку. N определяют по методу Дюма, O— по методу Унтерцаухера. После разложения навески методом Кариуса P определяют осаждением в форме фосфоромолибдата аммония; Cl, Br, и J — в форме галогенидов Ag, а S — в форме $BaSO_4$. Ев. Терентьева

51631. Органический микроанализ. 1. Определение углерода, водорода и азота при использовании одной и той же трубки для сожжения. Итатани, Сайто (有機微量分析に關する研究. 第 1 報. 同一燃焼管による炭水素, 窒素定量法について. 板谷芳京, 齊藤佳子), 金澤大學藥學部研究年報, Канадзава дайгаку якугакубу кэнкю нэмпо, Annual Rept Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 1956, 6, 37—40 (японск.; рез. англ.)

Установлено, что аппарат для определения С и Н может быть использован и для определения N. Для этой цели к аппарату присоединяют Cu-трубку и пропускают CO_2; когда определение N закончено, можно приступить к определению С и Н. Получены удовлетворительные результаты. Резюме авторов

51632. Наблюдения по определению углерода и водорода. Сернокислый гидроксиламин как поглотитель двуокиси азота. Мидзуками (炭水素分析に關する知見. 窒素酸化物除去剤ヒドロキシルアミン硫酸塩について. 水上聰), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J Pharmac. Soc. Japan, 1956, 76, № 10, 1216 (японск.)

51633. Исключение стадии отгонки в методе Кьельдаля. Белчер, Бхатти (The elimination of the distillation procedure in the Kjeldahl method. Belcher R., Bhatty M. K.), Mikrochim. acta, 1956, № 7-8, 1183—1186 (англ.; рез. нем., франц.)

Стадия отгонки в методе Кьельдаля исключена применением метода титрования аммониевых солей р-ром гипохлорита (Kolthoff I. M., Stenger V. A., Industr. Eng. Chem., Analyt. Ed., 1935, 7, 79). В качестве катализатора при разложении навески использован $HgSO_4$, другие катализаторы мешают последующему титрованию. В качестве титранта применен 0,05 н. NaOCl, в качестве индикатора — 0,05%-ный водн р-р тартразина. При работе с микроколичествами разложение навески и титрование можно проводить в одном и том же сосуде. Метод неприменим в том случае, если необходимо предварительное восстановление, так как все используемые для этого реактивы мешают последующему титрованию. Ев. Терентьева

51634. Микроопределение фтора в органических веществах. Кайнц, Шёллер (Mikrobestimmung des Fluors in organischen Substanzen. Kainz Gerald, Schöller Ferdinand), Mikrochim. acta, 1956, № 4-6, 843—849 (нем.; рез. англ., франц.)

Навеску 3—4 *мг* фторорганич. в-ва разлагают нагреванием с металлич. K в закрытой стеклянной трубке, которую для снижения значения глухого опыта предварительно обрабатывают горячей HCl. По окончании

р-ции избыток K разлагают метиловым спиртом и смесь взбалтывают с водой. Уголь отфильтровывают, промывая фильтр кипящей водой. По охлаждении к фильтрату добавляют индикатор ализариновый красный S и нейтрализуют 10%-ной хлорной к-той. Прибавляют буферный р-р (глицерин + хлорная к-та) и индикатор (водный синий или китайский синий) и титруют 0,02 н. р-ром $Th(NO_3)_4$ со свидетелем. Продолжительность одного определения 15—20 мин.; ошибка ±0,4%. Ев. Терентьева

51635. **Полумикроопределение фтора во фторорганических соединениях. Эгер, Ярден** (Semimicrodetermination of fluorine in organic fluoro compounds. Eger Chaim, Yarden Asher), Analyt. Chem., 1956, 28, № 4, Part 1, 512—514 (англ.)

Навеску 20—60 *мг* фторорганич. соединения смешивают с тонкоизмельченной сахарозой и нагревают в бомбе Парра измененной конструкции в присутствии Na_2O_2. Жидкие образцы взвешивают в желатиновой капсюле, которую затем помещают в смесь сахарозы и Na_2O_2. По охлаждении содержимое бомбы растворяют при кипячении в воде, фильтруют и полученный р-р вместе с промывными водами пропускают через колонку с амберлитом IR-112, вытекающий р-р нейтрализуют р-ром NaOH по фенолфталеину и титруют р-ром $Th(NO_3)_4$ в присутствии индикатора ализаринового красного S. Кол-во F определяют по калибровочной кривой. Средняя ошибка ±0,6%. Если присутствуют Cl и Br, то они могут быть определены одновременно. S и N не мешают, P мешает. Ев. Терентьева

51636. **Изучение поведения и реакционной способности свободной серы, растворенной в органических растворителях. I. Полярографическое определение свободной серы в углеводородах. Окада, Такемото, Кодзума** (有機溶媒中に溶存せる遊離イオウの擧動ならびに反應性に關する研究.第1報. 炭化水素に溶存せる遊離イオウのポーラログラフ的研究. 岡田富男, 竹本博一, 上妻常英), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1503—1508 (японск.)

51637. **Определение азогрупп в азокрасителях. Окубо, Ники** (アゾ染料のアゾ基の定量法. 大久保一郎, 二木利介), 油脂化學協會誌, Юки госэй кагаку кёкайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem., Japan, 1956, 14, № 12, 727—731 (японск.)

Обзор. Библ. 27 назв.

51638. **Титрование в неводных средах. I. Количественное определение карбонильной группы. Накамура** (非水溶液滴定の應用. 第1報. Carbonyl 化合物の容 分析法. 中村直愼), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, 5, № 8, 459—461 (японск.)

51639. **Разделение и идентификация органических перекисей методом хроматографии на бумаге. Маруяма, Оноэ, Гото** (クロマトスリツプによる過酸化物の分離ならびに定性について. 丸山和博, 尾上譽吾, 後藤良造), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1956, 77, № 10, 1496—1499 (японск.)

51640. **Определение гидроперекисей в мономерном метилметакрилате. Такаяма** (メチルメタクリレートモノマー中のハイドロパーオキサイドの定量法. 高山雄二), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 10, 1115—1117 (японск.)

51641. **Об определении карбонильного числа. Барро-Раффель, Ячини** (Sulla determinazione del numero di carbonile. Barro-Raffel M., Jacini G.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1956, 33, № 11, 381—384 (итал.; рез. франц., нем., англ., исп.)

Для определения карбонильного числа в жирах модифицирован метод А. П. Терентьева и К. С. Забродной (РЖХим, 1955, 674). Р-цию выполняют с р-ром хлоргидрата фенилгидразина (I) (0,5—0,6 *г* I в 50 *мл*) в смеси вода-пиридин (3 : 5) при комнатной т-ре в течение 3 час. Не вступивший в р-цию избыток I оттитровывают потенциометрически (Pt- и Hg_2Cl_2-электроды) 0,1 н. р-ром $(CH_3COO)_2Cu$. Погрешность метода <0,6%. Н. Туркевич

51642. **Хроматография на бумаге полициклических ароматических углеводородов. Бергман, Грюнвальд** (Paper chromatography of polycyclic aromatic hydrocarbons. Bergmann Ernst D., Gruenwald Theodor), J. Appl. Chem., 1957, 7, № 1, 15—24 (англ.)

Произведены опыты хроматографич. разделения полициклич. ароматич. углеводородов (ПАУ) на ацетилированной или пропитанной окисью алюминия, пропиленгликолем, вазелином или силиконом фильтровальной бумаге. Для обнаружения пятен ПАУ хроматограммы наблюдали в УФ-свете или опрыскивали 20%-ным р-ром $SbCl_5$ в CCl_4. При хроматографировании антраценов (антрацен, 1-метил-, 2-метил, 2,7-диметил-, 1,4-диметилантрацены) лучшие результаты получены при использовании ацетилированной фильтровальной бумаги и следующих смесей р-рителей: этилацетат-пиридин-вода (3 : 5 : 1 и 1 : 5 : 10), толуол-CH_3OH-вода (1 : 10 : 2), петр. эфир-CH_3OH-вода (2 : 10 : 2), C_6H_6-этилацетат-CH_3OH-вода (1: 9 : 9 : 5). При использовании ацетилированной или пропитанной пропиленгликолем фильтровальной бумаги и р-рителя толуол-CH_3OH (1 : 1) разделения 1-метил- и 1,4-диметилантраценов не достигнуто. При опытах с флуореном и метилированными флуоренами лучшие результаты получены при употреблении бумаги, пропитанной пропиленгликолем (р-ритель — смесь CH_3OH-вода-CH_3COOH, 85 : 10 : 5), и ацетилированной бумаги (р-ритель — смесь толуол-CH_3OH-вода, 1 : 8 : 2), разделения 2- и 3-метилфлуоренов не достигнуто. Для разделения антрацена, фенантрена, флуорена и метильных производных рекомендуется пользоваться бумагой, пропитанной силиконами, и употреблять в качестве р-рителя смесь толуол-CH_3OH-вода (1 : 9 : 2). Хризеновую фракцию ароматизированной нефти хроматографировали на ацетилированной бумаге; лучшие результаты получены при употреблении в качестве р-рителя смеси толуол-CH_3OH-вода (1 : 10 : 1). Т. Леви

51643. **Спектрофотометрическое определение тетрациклина. Иноуэ, Ито, Огава** (テトラサイクリンの紫外部吸收による定量について. 井上重治, 伊藤定一郎, 小川洋), 日本農藝化學會誌, Нихон ногэй кагаку кайси, J. Agric. Chem. Soc. Japan, 1956, 30, № 10, 591—596 (японск.)

51644. **Прямой метод определения 4-метил-2,6-дитретбутилфенола в минеральном масле по инфракрасным спектрам поглощения. Бейн** (A direct infrared method for determining 4-methyl-2,6-ditertiarybutylphenol in mineral oil. Bain George H.), Appl. Spectroscopy, 1956, 10, № 4, 193—194 (англ.)

Для определения 4-метил-2,6-дитретбутилфенола, добавляемого к минер. маслам в качестве ингибитора окисления, предложен метод спектрометрии в ИК-области, в котором используется полоса поглощения OH-группы при 2,74 μ. Приготовления стандартного образца масла, свободного от фенолов, не требуется. Измеряют оптич. плотность анализируемого образца при 2,74 μ (увеличение оптич. плотности при этой длине волны прямо пропорционально конц-ии присутствующего фенола-ингибитора) и 2,82 μ (длина волны, характерная для свободного от фенолов масла); кол-во фенола определяют по разности (применяют калибровочную кривую). При 0,2—0,8% фенола среднеквадратичная погрешность определения 0,006%. Т. Леви

51645. Окисление ароматических аминов. I. Новые цветные реакции ароматических аминов с окислителем — гидратом окиси марганца. Генчев, Атанасов (Върху окисляването на ароматните амини. I. Нови цветни реакции на ароматните амини, осъществени с окислител манганов хидроокис. Генчев Мл., Атанасов Б.), Изв. Хим. ин-т. Българ. АН, 1956, **4**, 233—249 (болг.; рез. русск., франц.)

Для индентификации ароматич. аминов используют р-цию со свежевыделенным $Mn(OH)_2$ в щел. среде с последующим подкислением р-ра. 0,1—0,5 *г* анализируемой пробы смешивают с 1,5—2 *мл* воды, 0,5 *мл* 1%-ного р-ра $Mn(NO_3)_2$ и 0,5 *мл* 1%-ного NaOH. Смесь взбалтывают для получения коричневого осадка $MnO(OH)_2$ и подкисляют с помощью 0,5—1 *мл* конц. органич. или разб. (1 : 4) минер. к-ты (изучены 5 минер. и 15 огранич. к-т). Описаны характерные р-ции анилина, метиланилина, диметиланилина, *о*-, *м*- и *п*-толуидинов, *о*- и *п*-анизидинов, *о*-, *м*- и *п*-фенилендиаминов, *о*-толидина, *м*-толуилендиамина, *п*-аминодифениламина, бензидина, α- и β-нафтиламинов и дифениламина. Чувствительность р-ций от 1 γ (*о*-анизидин) до 80 γ (β-нафтиламин). Описаны способы открытия изомеров аминов, а также индивидуальных в-в в смеси аминов. Н. Туркевич

51646. Разделение и определение карбоновых кислот C_1— C_6 методом распределительной хроматографии на колонках силикагеля. I. Общее изучение. II. Новый способ выполнения анализа. Бове, Равё (La séparation et la détermination des acides carboxyliques de C_1 à C_6 par chromatographie de partage sur colonne de silice. I. Étude générale. Raveux Roger, Bové Josy. II. Nouvelle technique proposée. Bové Josy, Raveux Roger), Bull. Soc. chim. France, 1957, № 3, 369—376, 376—381 (франц.)

I. Изучены различные факторы, влияющие на процесс разделения карбоновых к-т C_1 — C_6 на колонках силикагеля. Установлено, что наиболее важное значение имеет марка силикагеля; наилучшие результаты получены при использовании силикагелей XNB-I и YDR; силикагель ACM дает неудовлетворительные результаты. В качестве элюентов употребляют различные смеси, отличающиеся своей полярностью; скорость элюирования 2—3 *мл/мин*; объем фракций элюата, как правило, составляет 2—5 *мл*. Для оценки кол-ва к-т пользуются титриметрич. или флуориметрич. методами, хроматографией на бумаге или специфич. р-циями.

II. С использованием в качестве элюентов 6 смесей *трет*-C_4H_9OH-$CHCl_3$ (8 : 92; 13 : 87; 20 : 80; 28 : 72; 35 : 65; 40 : 60) осуществлено разделение масляной (или пропионовой), уксусной, фумаровой, пировиноградной, глутаровой, янтарной (или молочной), α-кетоглутаровой, *транс*-аконитовой, щавелевой (или гликолевой), яблочной, лимонной, *изо*-лимонной и винной к-т; продолжительность элюирования первыми тремя смесями 7 час., вторыми тремя смесями (после ~18 час. перерыва) — 7 час. Содержание к-т во фракциях определяют титриметрически; добавляют по 1 капле р-ра фенолового красного, 2—3 *мл* воды, не содержащей CO_2, и титруют 0,005 н. р-ром NaOH, погрешность определения ~5%. Установлено, что HNO_3 может быть элюирована вместе с *изо*-лимонной к-той; H_3PO_4 не мешает. H_2SO_4 элюируется лишь после винной к-ты. Т. Леви

51647. Количественное определение аминокислот методом хроматографии на бумаге. Растворитель, заменяющий фенол. Вулф (The quantitative determination of amino acids by paper chromatography. A solvent to replace phenol. Wolfe M.), Biochim. et biophys. acta, 1957, **23**, № 1, 186—191 (англ.)

При разделении и определении аминокислот (АК) методом 2-мерной хроматографии (на бумаге ватман 3 ММ) вместо насыщ. водой C_6H_5OH для первого хроматографирования использована смесь *н*-C_4H_9OH-метилэтилкетон-17 н. NH_3-H_2O (5 : 3 : 1 : 1). В качестве р-рителя при втором хроматографировании применена смесь *н*-C_4H_9OH-CH_3COOH-H_2O (4 : 1 : 5). При употреблении нового р-рителя R_f при одномерной хроматографии для цистеиновой, глутаминовой, аспарагиновой к-т, лизина, аргинина, орнитина, цитруллина, глутамина, аспарагина, метионинсульфата, оксипролина, глицина, α-аминомасляной к-ты, сульфоксилата метионина, гистидина, аланина, серина, пролина, тирозина, валина, метионина, треонина, изолейцина, лейцина и фенилаланина соответственно равен 0,01, 0,02, 0,02, 0,08, 0,08, 0,09, 0,09, 0,10, 0,10, 0,13, 0,13, 0,14, 0,19, 0,21, 0,24, 0,25, 0,26, 0,32, 0,44, 0,60, 0,62, 0,83, 0,87, 0,95 и 1,00. Вторичное хроматографирование ведет к безукоризненному разделению указанных АК. Потери АК при хроматографировании и последующем фотометрич. определении с нингидрином не превышают 1—4%. В тех случаях, когда достаточно 90—98%-ного выхода АК, применение контрольных хроматограмм необязательно. Описанный метод использован для анализа белков кукурузы, подсолнечника и хлопковых семян. Т. Леви

51648. Определение гликолевой кислоты в использованных растворах антифризов. Грин (Determination of glycollic acid in used antifreeze solutions. Green H.), Analyst, 1957, **82**, № 971, 107-110 (англ.)

К р-ру антифриза на основе этиленгликоля (10 *мл*) добавляют 40 *мл* воды, 5—10 *г* ZnO и центрифугируют (2000 об/мин) 5 мин. К 25 *мл* прозрачной жидкости добавляют 1—2 *г* катионита цеокарб 225 и через несколько минут фильтруют. К фильтрату, содержащему этиленгликоль, гликолевую к-ту и небольшое кол-во H_3PO_4, добавляют 1 *г* анионита деацидита FF, через несколько минут фильтруют, остаток на фильтре осушают фильтровальной бумагой, гликолевую к-ту вымывают 80%-ной H_2SO_4 (2 × 2 *мл*) и к полученной вытяжке добавляют 20 *мл* конц. H_2SO_4. К аликвотной порции р-ра (5 *мл*) прибавляют 10 *мл* реактива (0,01 *г* 2,7-диоксинафталина растворяют в конц. H_2SO_4 и разбавляют той же к-той до 100 *мл*), выдерживают смесь 10 мин. в водяной бане, охлаждают, разбавляют до 25 *мл* 50%-ной H_2SO_4 и фотометрируют в 2-*см* кювете при 535 *мμ*; в качестве р-ра сравнения употребляют смесь 10 *мл* 80%-ной H_2SO_4 с 20 *мл* конц. H_2SO_4, обработанную, как описано выше. Т. Леви

51649. Определение γ-бутиролактона и его производных 1. Фотометрическое определение γ-бутиролактина. Мидзуками, Нагата (γ-ブチロラクトン及びその誘導體の定量. 第1報. γ-ブチロラクトンの比色定量. 水上聰, 永田耕一), 藥學雜誌, Якугаку дзаси, J. Pharmac. Soc. Japan., 1956, **76**, № 10, 1129—1133 (японск.; рез. англ.)

Для фотометрич. определения γ-бутиролактона использована р-ция образования комплексного соединения гидроксамовой к-ты с Fe^{3+}. Сравнительно устойчивая окраска наблюдается в р-ре HNO_3 при использовании железоаммониевых квасцов в качестве соли Fe^{3+}. С целью улучшения воспроизводимости результатов определения тщательно изучены условия проведения р-ции, приведены методика и расчетная ф-ла. Метод быстр и прост; примеси не мешают; сходимость результатов <±1,0%, воспроизводимость ±1,3%. Оптич. плотность окрашенного р-ра зависит от конц-ии и pH гидроксиламина, pH окрашенного р-ра и конц-ии соли Fe^{3+}, а устойчивость окрашенного р-ра зависит от pH и т-ры р-ра. Р-цию γ-бутиролактона с гидроксиламином (0,1 н.) (с образованием оксамовой к-ты) ведут при 40° и pH 11,0—12,0 в течение 20 мин. охлаждают льдом, добавляют р-р железоаммониевых квасцов, подкислен-

ный азотной к-той до получения конц-ии 48% при pH 0,8, и через 10 мин. измеряют оптич. плотность р-ра при 505 *мμ* на спектрофотометре Бекмана (модель 13).

Резюме авторов

51650. Сравнение некоторых методов определения инвертного сахара в присутствии сахарозы. Розенталь (Porównanie niektórych metod oznaczania cukru inwertowanego oraz sacharozy obok siebie. Rozental Ludwik), Roczn. Państw. zakł. hig., 1956, **7**, № 6, 521—530 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведена сравнительная оценка различных методов определения инвертного сахара в пищевых продуктах в присутствии сахарозы. Наилучшие результаты получены по методу Лейна и Эйнона (Lane H. J., Eynon L., Analyst, 1923, **48**, 221) и методу Схорла (Schoorl N., Z. U. L., 1929, **57**, 566). Продолжительность определения по первому методу 20—25 мин., по второму 7 мин. Метод Брунса (Bruhns G., Dtsch. Zuckerind., 54, 1237; **55**, 422) быстр (8 мин.), но дает большие ошибки, так что может служить только для получения ориентировочных результатов. Метод Бертрана, а также йодометрич. метод Фелленберга и Демона (Fellenberg Th., Demont P., Mitteilungen, 1935, **26**, 168) непригодны.

Н. Туркевич

51651. Определение микроколичеств алкалоидов амперометрическим методом. Часть V. Титрование кодеина и дионина в кислом растворе (HCl) кремневольфрамовой кислотой. Часть VI. Титрование папаверина, дионина и вератрина в нейтральном растворе кремневольфрамовой кислотой. Огава (電流滴定法による微量アルカロイドの定量. 第5報. 鹽酸々性溶液中における微量燐酸コデインおよびヂオニンのケイタングステン酸による電流滴定法. 第6報. 中性溶液中における微量鹽酸パパヴエリン, ヂオニンおよび硫酸ベラトリンのケイタングステン酸による電流滴定法. 小川忠彥), 電氣化學, Дэнки кагаку, J. Electrochem. Soc. Japan, 1956, **24**, № 10, 476—479; № 11, 521—524 (японск.; рез. англ.)

V. Алкалоиды (А) количественно взаимодействуют с кремневольфрамовой к-той (I) и образуют осадки, нерастворимые в воде. Для определения А применен метод амперометрич. титрования р-ром I с использованием капельного Hg- и Hg_2Cl_2-электродов; титрование вели при —0,70 *в*; O_2 удаляли при помощи N_2. При титровании кодеина и дионина в среде HCl остаточный ток является небольшим до точки эквивалентности; после точки эквивалентности i_d пропорционален конц-ии I. Кривая титрования имеет обратную L-форму. При кислотности >1 н. по HCl 1 моль I реагирует с 4 молями кодеина и дионина. При 4—40 *мг* А погрешность определения ±2%. Продолжительность определения 40—50 мин.

VI. При амперометрич. титровании микроколичеств папаверина, дионина и вератрина в нейтр. р-ре р-ром I в качестве фона использовали р-р KNO_3 с исходной конц-ией 0,42 *М*. Изучением хода кривых титрования установлено, что при конц-ии KNO_3>0,05 *М* кривые имеют прямолинейный характер, добавление I вызывает снижение конц KNO_3. Титрование папаверина вели при —0,8 *в*, дионина и вератрина при —0,75 *в*. Остаточный ток является небольшим до наступления точки эквивалентности; после точки эквивалентности i_d пропорционален конц-ии I. 1 моль I реагирует с 4 молями указанных А; погрешность определения ±2%.

И. Каринская

51652. Успехи химического анализа. Липец (Postepy analizy chemicznej. Lipiec Tadeusz), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 7, 559—564 (польск.)

Обзор новых методов анализа фармацевтич. препаратов. Описаны методы ацидиметрич. и броматометрич. титрования в неводн. среде, комплексометрич. титрования, осаждения ионов гидролизующимися в воде реактивами (напр., амидом тиоуксусной к-ты) и методы хроматографии. Библ. 76 назв. Н. Туркевич

51653. Разделение сульфамидных соединеньй методом хроматографии на бумаге. Йосида, Коно (ペーパー. クロマトグラフイーによる混合サルフア劑の分離について. 吉田嶋介, 河野美保), 名古屋市立大學藥學部紀要, Нагоя-сирицу дайгаку якугакубу киё, Bull. Nagoya Univ. Phyrmac. School, 1956, № 4, 41—44 (японск.)

51654. Определение 4,8-диоксихинолина и ксантуреновой кислоты. Мацуура (4,8-Dihydroxypuinoline および Xanthurenic acid の定量法に關する研究. 松浦泰), 生化學, Сэйкагаку, J. Japan. Biochem. Soc., 1956, **28**, № 5, 294—299 (японск.)

51655. Хроматография на бумаге некоторых сердечных гликозидов и их производных. Гаррисон, Райт (Paper chromatography of some cardiac glycosides and their derivatives. Harrison Jeanette, Wright S. E.), J. Pharmacy and Pharmacol., 1957, **9**, № 2, 92—97 (англ.)

Изучено влияние структурных особенностей различных сердечных гликозидов (СГ) и производных СГ на их хроматографич. поведение. Приведены значения R_f для изученных СГ. Установлено, что смесь р-рителей этилгексанол-амиловый спирт-вода-формалид (6 : 2 : 8 : 2) пригодна для большинства соединений и является наиболее общей; та же смесь с соотношением компонентов 6 : 2 : 1 : 4 пригодна для соединений с низкой водорастворимостью, а смесь р-рителей амиловый спирт-вода (1 : 1) — для более водорастворимых ланатозидов. Установлено, что наличие и положение OH-групп в СГ и генинах влияет на R_f; наличие второй OH-группы в генине в положении C(12) вызывает большее увеличение R_f, чем наличие OH-группы в положении C (16). Присутствие глюкозы увеличивает скорость перемещения (СП) СГ, присутствие дигитоксозы мало влияет на СП. Ацетилирование по месту OH-групп снижает, а превращение в кетон увеличивает СП. Образование ангидросоединений $\Delta^{14:15}$ значительно снижает СП, тогда как гидрирование лактонного кольца мало влияет на СП. Результаты, полученные со смесью р-рителей $CHCl_3$ - C_6H_6 (78 : 12), насыщенной формамидом, являются противоположными.

Т. Леви

51656. Разделение метилхлорсиланов методом газожидкостной хроматографии. Фридрьх (Partition of methylchlorosilanes by gas-liquid chromatography. Friedrich K.), Chemistry and Industry, 1957, № 2, 47 (англ.)

На колонке (диам. 4, длина 1300 *мм*) наполненной инфузорной землей с 30% нитробензола в качестве стационарной фазы, проведено разделение искусств. смеси $SiHCl_3$-$SiCl_4$-CH_3SiHCl_2-$(CH_3)_3SiCl$-CH_3SiCl_3-$(CH_3)_2SiCl_2$. Выходящий из колонки газ проходит через 0,02 н. KCl, где компоненты смеси гидролизуются; изменение кислотности определяют кондуктометрически. Вычислены объемы удерживания компонентов смеси по отношению к $SiCl_4$, объем которого принят за единицу.

Б. Анваер

51657. К анализу германской сырой нефти. Лутер, Ессе (Ein Beitrag zur Analyse deutscher Rohöle. Luther Horst, Jesse Helmut), Brennstoff - Chemie, 1957, **38**, № 1-2, 23—27 (нем.)

Фракции нефти с т. кип. >450° разделены хроматографич. методом на Al_2O_3 и силикагеле с применением в качестве элюентов эфира (1 *л*), бензола (1 *л*) и пиридина (0,5 *л*) и методом противоточного распределения (Grubhofer N., Chem.-Ingr-Techn., 1950, **22**, 209). Вы-

деленные продукты изучены методами спектроскопии в УФ- и ИК-областях. Результаты, полученные для нефти различного месторождения при отборе проб с различных уровней, обсуждены и сведены в таблицы. Т. Леви

51658. **Определение устойчивости пектинов методом получения гелей в присутствии типоля. Олливер, Уэйд, Дент** (The determination of grade strength of pectins by the teepol-gel procedure. Olliver Mamie, Wade Peter, Dent Kathleen P.), Analyst, 1957, **82**, № 971, 127—128 (англ.)

Порошкообразные пектины (П) смешивают с 30 *г* сахара, добавляют кипящую воду до общего веса смеси 225 *г* и через 1 час проверяют под микроскопом однородность смеси. Полученный р-р П (жидкие П используют без предварительной обработки) разбавляют до 500 *г*, устанавливают pH р-ра на уровне 3,05—3,10 (в присутствии SO_3^{2-} или SO_2 pH устанавливают на уровне 2,8—2,9), добавляют 5 *мл* 10%-ного р-ра типоля, 50 *мл* буферного р-ра (84 *г* лимонной к-ты и 185 *мл* 1 н. K_2CO_3 в 1 *л* р-ра) с pH 2,90±0,02, разбавляют до 850 *г*, добавляют сахар в кол-ве, эквивалентном 695 *г* минус кол-во растворимых твердых в-в в р-ре П, кипятят 10 мин. (конечный вес смеси 1 *кг*), выдерживают пробы геля 2 часа под вощеными бумажными дисками, 22 часа при 30° и определяют устойчивость геля при помощи ранее описанного прибора (Cox R. E., Higby R. H., Food Industr., 1944, **16**, 441; 505). Содержание растворимых твердых в-в оценивают рефрактометрически. Т. Леви

См. также: Определение цитраля 16085Бх. Потенц. титрование белков 16086Бх. Определение: серы в растит. материале 16087Бх, рибофлавиннуклеотидов 16095Бх. Идентификация: аминокислот 16097Бх, 16100Бх, 16102Бх; кетокислот 16098Бх. Разделение гиббереллинов 16099Бх. Определение углеводородов 16101Бх. Разделение и определение стероидов 16103—16106Бх, 16119Бх. Определение: жирных кислот 16108—16110Бх; холестерина 16114Бх, витаминов 16115—16118, 16129, стрихнина в присутствии бруцина 52522; кодеина 52593. Обнаружение малых конц-ий красителей 52606. Анализ резин 52679. Определение карбоксильных групп в целлюлозах 52998. Анализ мыл 53114, 53115. Определение бензойной к-ты в пищевых продуктах 53238; монобромуксусной к-ты и ее эфиров 53311

ОБОРУДОВАНИЕ ЛАБОРАТОРИЙ. ПРИБОРЫ, ИХ ТЕОРИЯ, КОНСТРУКЦИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

Редактор *А. И. Сарахов*

51659. **Метод поддержания заданной температуры и влажности в лаборатории. Исида** (某試驗室の恒温恒濕裝置調整に關する報告. 石田進一), 衛生工業協會誌. Эйсэй когё кёкайси, J. Soc. Domest. and Sanit. **E**ngng, 1956, **30**, № 1, 54—58 (японск.)

Приведены схемы устройства, графики и психрометрич. номограмма. В. А.

51660. **Ультразвуковые приборы для лабораторий. Андерс** (Ultraschallgeräte für das Laboratorium. Anders Heinz), Beiztechnik, 1957, **6**, № 2, 14—16 (нем.)

51661. **Новые кварцевые весы для работ в ультравысоком вакууме. Майер, Берндт** (Eine neue Mikrowaage aus Quarz für Arbeiten im Höchstvakuum. Mayer Herbert, Behrndt Klaus), Z. Phys., 1957, **147**, № 4, 499—506 (нем.)

Описаны кварцевые весы (КВ) с магнитным управлением для взвешивания в высоком вакууме при пониженных и повышенных т-рах. КВ состоят из коромысла длиной 140 *мм*, подвешенного на кварцевых нитях диам. 70 μ и кварцевых спиралях диам 6,7 *мм* к кварцевому штативу; на одном конце коромысла укреплена слюдяная пластинка 17,2 × 15,6 *мм* для навесок (напыляемые слои), на другом — постоянный магнит. Равновесное положение коромысла определяется методом зеркала и шкалы. На коромысле укреплен кусок мягкого железа для компенсации изменения магнитного момента постоянного магнита при нагревании системы. Весы управляются двумя соленоидами, расположенными вне вакуумной системы. Весы имеют чувствительность $1 \cdot 10^{-8}$ *г* и позволяют взвешивать мономатомные напыленные слои. А. Лошманов

51662. **Быстродействующий спектроанализатор для регистрации быстропротекающих изменений поглощения. Любберс, Низель** (Ein Kurzzeit-Spektralanalysator zur Registrierung rasch verlaufender Änderungen der Absorption. Lübbers D., Niesel W.), Naturwissenschaften, 1957, **44**, № 3 60 (нем.)

51663. **Парный спектрометр с промежуточным изображением. Олбергер** (Intermediate-image pair spectrometer. Alburger David E.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 12, 991—1004 (англ.)

Сконструирован аксиально-фокусирующий β-спектрометр с промежуточным изображением, относящийся к типу спектрометров статистич. разделения (Bame S. J., Baggett L. M., Phys. Rev., 1951, **84**, 891; Alburger D. E., Rev. Scient. Instrum., 1952, **23**, 671). Л. Розенштейн

51664. **Описание инфракрасного спектрометра с призмами и решетками. Верньюю, Делупи** (Description d'un spectromètre infrarouge à prismes et à réseaux. Vergnoux A.-M., m-lle, Deloupy M. C.), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 12, S72—S73 (франц.)

51665. **Вакуумный спектрограф для далекой ультрафиолетовой области с вогнутой решеткой, работающий при нормальном падении. Робен, Робен** (Spectrographe à vide et réseau concave en incidence normale pour l'ultraviolet lointain. Robin Simone, Robin Stéphane), J. phys. et radium, 1956, **17**, № 11, 976 (франц.)

Описана конструкция вакуумного спектрографа с решеткой $R = 1$ *м*, 1200 штрихов на *мм*. Корпус прибора стальной. Насосы создают в приборе вакуум 10^{-4} *мм* рт. ст. за 15 мин. Миним. регистрируемая величина λ 1400 А. На пластинках 9 × 12 можно снять 24 спектра шириной по 2 *мм*. Л. Розенштейн

51666. **Спектроскопия комбинационного рассеяния. I. Конструкция регистрирующего спектрометра с большой дисперсией. Мишель, Дёйккартс** (Contribution à la spectrométrie Raman. I. Construction d'un spectromètre enregistreur à grande dispersion. Michel Gilbert, Duyckaerts Geor-

g e s), Spectrochim. acta, 1957, 8, № 6, 356—373 (франц.; рез. англ.)

51667. Простое приспособление для измерений интенсивности инфракрасных спектров. Арендс, Эггерс (Simple aid to infrared intensity measurements. Arends C. B., Eggers D. F., Jr), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 11, 939—940 (англ.)

Предложено приспособление для быстрого определения интегральной интенсивности ИК-полос. Приспособление выполнено в виде моста Уитстона. Измерительная часть имеет 3 движка, скользящих по реостату, располагаемому над спектрограммой параллельно ее оси ординат. Указатели крайних движков ставятся на линиях 0 и 100% (T_0) пропускания, средний — на спектральную кривую пропускания T для данной частоты, что определяет 2 плеча моста. Затем мост приводится в равновесие, и на шкале непосредственно отсчитывается lg T/T_0. Сложение этих величин, промеренных через каждые 2 $см^{-1}$, дает интегральную интенсивность полосы. Л. Розенштейн

51668. Криостат для спектрофотометрических измерений. Джонс, Уиллард (Cryostat for spectrophotometric measurements. Jones Thomas O., Willard John E.), Rev. Scient. Instrum., 1956, 27, № 12, 1037—1039 (англ.)

Описана конструкция криостата, позволяющего сохранить т-ру кюветы постоянной в интервале от —190 до 0°. В. Лыгин

51669. О систематической ошибке в спектрометрических измерениях при изучении флуоресценции. Шешан, Одран, Верен (De l'erreur systématique qu'entrainent les mesures spectrométriques dans l'étude des fluorescences. Chechan C., Audran R., Verain A.), Chim. analyt., 1957, 39, № 2, 59—61 (франц.)

На основании опытов снятия спектра флуоресценции родамина с помощью фотоэлементов с катодами из Sb-Cs и Cs-O-Ag авторы делают вывод о невозможности точного измерения положения экстремумов в сплошных спектрах способами, при которых приемник радиации имеет селективную чувствительность. В качестве стандарта предлагается выбрать визуальный метод. Л. Розенштейн

51670. Автоматическое интегрирование интенсивности инфракрасной полосы поглощения. Страусс (Automatic band-integration in the infrared. Strauss F. B.), Chemistry and Industry, 1956, № 41, 1140—1142 (англ.)

51671. Интерферометр типа Костерса. Брус (A Kösters-type interferometer. Bruce C. F.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 12, 478—482 (англ.)

Основное отличие описываемой конструкции от обычного интерферометра типа Костерса (Kösters W. Z. Feinmech., 1926, 34, 55) состоит в использовании регулируемого по высоте зеркала, вместо строго фиксированного, что делает возможным проведение измерений длины в пределах 0—500 *мм*. Конструкция интерферометра позволяет производить измерение длины образцов в воздухе, вакууме, при строго контролируемых температурных условиях или в условиях полного термостатирования. В качестве источников света используются лампы, содержащие Hg^{198}, Kr^{86}, Kr, Cd, с охлаждением и без охлаждения катода. Приведены результаты измерения эталонных длин со всеми используемыми источниками в воздухе и вакууме. В. Лыгин

51672. Фазовая регулировка сдвоенного эталона. Кун, Рамсден (The phase adjustment of the double etalon. Kuhn H. G., Ramsden S. A.) Proc. Phys. Soc., 1956, B69, № 12, 1309—1311 (англ.)

Для фазовой регулировки (ФР) сдвоенного эталона Фабри-Перо использован метод гетерохромных полос, получаемых в фокальной плоскости спектрографа, когда свет предварительно проходит через эталон (Kuhn H., Rep. Progr. Phys., 1951, 14, 78). Л. Розенштейн

51673. Широкополосовая многослойная пленка для интерферометра Фабри — Перо. Баумейстер, Стоун (Broad-band multilayer film for Fabry — Perot interferometers. Baumeister Philip W., Stone John M.), J. Opt. Soc. America, 1956, 46, № 3, 228—229 (англ.)

Расширение спектральной области высокого отражения пленкой из чередующихся слоев ZnS и криолита достигнуто увеличением числа слоев до 15 и изменением толщины слоев. Приведены кривые отражательной способности пленок из 5, 7, 9 и 15 слоев ZnS и криолита. Пленка из 15 слоев отражает 95% света в области 400—750 *мμ*. Величины отражения пленок получены путем измерения пропускания на спектрофотометре Бекмана DU. В. Лыгин

51674. Некоторые применения электронных приборов в оптической измерительной технике. Гюнтер (Einige Anwendungen elektronischer Geräte in der optischen Meßtechnik. Günther Herbert), Chem. Technik, 1957, 9, № 2, 82—90 (нем.)

Обзор. Библ. 17 назв.

51675. Новые приборы для измерения показателя преломления. Флюгге (Neuere Geräte zur Brechungsmessung. Flügge Joh.), Arch. techn. Messen, 1957, № 252, 17—20 (нем.)

Приведено краткое описание усовершенствованных приборов для измерения показателя преломления: рефрактометра Аббе, рефрактографа, интерференционного рефрактометра, интерферометра для анализа рудничного газа и диффузионного интерферометра. В. Лыгин

51676. Интенсивность поглощения ультрафиолетового света монокристаллами. Часть I. Измерение толщины тонких кристаллов с помощью интерферометрии. Бри, Лайонс (The intensity of ultraviolet light absorption by monocrystals. Part I. Measurement of thickness of thin crystals by interferometry. Bree A., Lyons L. E.), J. Chem. Soc., 1956, Aug., 2658—2662 (англ.)

Описаны два интерферометрич. метода измерения толщины тонких кристаллов антрацена, полученных сублимацией. О. Пахомова

51677. Получение тонких слоев алюминия при коротких периодах напыления. Герхарц (Zur Herstellung dünner Aluminiumschichten in kurzen Bedampfzeiten. Gerharz Reinhold), Z. angew. Phys., 1957, 9, № 2, 95—98 (нем.)

51678. Прибор для изготовления газовых смесей очень малой концентрации. Мак-Келви, Холшер (Apparatus for preparation of very dilute gas mixtures. McKelvey James M., Hoelscher H. E.), Analyt. Chem., 1957, 29, № 1, 123 (англ.)

Для изготовления газовых смесей с конц-ией 0,01—10% разработан прибор, состоящий из расположенных друг за другом двух соединенных между собой колб. В верхнюю колбу входит трубка для разбавляющего газа и с противоположной стороны трубка для выхода получаемой смеси. Скорость диффузии пара жидкости, находящейся в нижней термостатированной колбе, выражается ур-нием $r = (D_0 P_0 MA/RT_0^2 L)\, T \ln \pi$, где D_0 — коэф. диффузии при нормальных условиях (T_0, P_0), A — поперечное сечение трубки, соединяющей колбы, L — длина трубки, M — мол. вес, $\pi = P(P-p)$, где P — общее давление, p — давление пара жидкости. Кривая калибровки для смеси толуол-воздух показывает, что зависимость r от $T \ln \pi$ выражается прямой линией. Б. Анвaер

51679. Новые радиационные лаборатории фирмы Монсанто.— (Radiation and chemical research — Monsanto's new radiation laboratories.—), Atomics, 1956, **7**, № 7, 256—259 (англ.)

Лаборатории предназначены для изучения действия β- и γ-излучения на материалы (пластмассы), а также для исследования промотирующего действия радиации на хим. р-ции, имеющие промышленное значение. Предусмотрена установка источников Co^{60} по 100 и 500 *кюри* и Cs^{137} 1000 *кюри*. Описано защитное и противопожарное оборудование. В. Левин

51680. Автоматический анализатор содержания урана в производственных растворах. Бисби, Браун, Чапман (An automatic analyser of uranium content in process streams. Bisby H., Brown L. H., Chapman D. R.), J. Scient. Instrum., 1956, **33**, № 12, 467—475 (англ.)

Описано 2 анализатора, действие которых основано на измерении поглощения света (при 3650 А) роданидным комплексом U. Миним. обнаруживаемая конц-ия 0,0004 *г/л*. Ошибка в определении конц-ии 0,1 н. р-ра равна 3,5%. В. Левин

51681. Дистанционные манипуляторы с ручным управлением. Ринг (Remote-control handling devices. Ring Frank, Jr), Mech. Engng, 1956, **78**, № 9, 828—831 (англ.)

Обзор. Б. Сумм

51682. Зажим для работы с радиоактивными жидкостями. Швебел (Clamp for handling radioactive liquids. Schwebel A.), Nucleonics, 1956, **14**, № 9, 112 (англ.)

51683. Жидкостные сцинтилляционные счетчики. III. Тушение жидких сцинтиллирующих растворов органическими соединениями. Керр, Хейс, Отт (Liquid scintillators — III. The quenching of liquid — scintillator solutions by organic compounds. Kerr Vernon N., Hayes F. Newton, Ott Donald G.), Internat. J. Appl. Radiat. and Isotopes, 1957, **1**, № 4, 284—288 (англ.; рез. англ., русск., нем.)

Исследовалось тушащее действие органич. соединений в нескольких жидких сцинтиллирующих р-рах. В р-ры, содержащие C^{14}, добавлялись органич. соединения ароматич. и алифатич. рядов, и определялась зависимость эффективности счета (схема совпадений) от конц-ии добавок. Указанная зависимость оказалась экспоненциальной. Характеристики исследованных тушителей представлены в виде таблиц. Разобраны возможные причины тушения. Часть II см. РЖХим, 1957, 12286. Г. Радзиевский

51684. О применимости пластмассовых сцинтилляторов для дозиметрических измерений. Розман И. М., Циммер К. Г., Атомн. энергия, 1957, **2**, № 1, 70—71

Установлено сохранение пропорциональности между мощностью поглощенной дозы и интенсивностью свечения некоторых пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола вплоть до 10^5—10^6 *эрг/г сек* при действии α- и β-излучения. Исследованы сцинтилляторы с добавками тетрафенилбутадиена и *n*-терфенила с тетрафенилбутадиеном. Г. Радзиевский

51685. Аппарат для дифференциального термоанализа. Егер, Шиллинг (Zum Selbstbau einer Apparatur zur Differentialthermoanalyse (DTA). Jäger Emilie, Schilling Sepp), Schweiz. mineral. und petrogr. Mitt., 1956, **36**, № 2, 595—598 (нем.)

Описано изготовление аппарата из заводских деталей. Аппарат имеет линейный подъем т-ры 12 град/мин в интервале 250—650° и зависимость термоэффекта от навески, близкую к линейной. Воспроизводимость результатов при калиброванных термопарах составляет несколько процентов. А. Лошманов

51686. Подогревный калориметр для точных измерений теплот реакций при температурах до 600°. Виттиг, Хубер (Ein Erwärmungskalorimeter zur genauen Messung von Reaktionswärmen bei Temperaturen bis 600° C. Wittig Franz Eberhard, Huber Franz), Z. Elektrochem., 1956, **60**, № 9-10, 1181—1192 (нем.)

Калориметр (К) помещен в термостат диам. 98, высотой 180 *мм* из хромированной стали, снабженный бифилярным Та-нагревателем и дифференциальной термопарой. Дополнительные нагреватели вмонтированы в дно и крышку. Измерение и регулировка т-р производилась калиброванными Ni — CrNi-термопарами. Разработана компенсационная схема измерения и регулирования т-р с точностью 0,0002—0,0006°. Собственно К диам. 55, высотой 75 *мм* имеет нагреватель (600 *ом*), расположенный в 12 каналах корпуса, и дифференциальную термопару. Все устройство помещается в трубчатую печь. Найдено, что водное число К не зависит в пределах 0,5—1% от кол-ва подводимого тепла (46—460 *кал*) и длительности нагрева (5—20 мин.); чувствительность К 0,95 *кал* ± 6%. Определены теплоты смешения систем Bi — Pb и Bi — Zn. А. Лошманов

51687. Новый метод построения шкалы оптических пирометров в области температур выше 3000° С. Шпигельман Е. С., Измерит. техника, 1956, № 6, 37—40

51688. Портативный калориметр для определения температуры кипения органических растворителей. Ямамото (Portable calorimetric apparatus applying the boiling point of the organic solvent. Yamamoto Daisei), Kumamoto J. Sci. A, 1956, **2**, № 3, 302—303 (англ.)

51689. Прибор для получения кривых нагревания и охлаждения. Беркардт, Мак-Юан, Питман (Apparatus for obtaining heating and cooling curves. Burkardt Lohr A., McEwan William S., Pitman Hayden W.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 9, 693—696 (англ.)

Описана установка для изучения фазовых диаграмм путем получения кривых охлаждения или нагревания. Градиент т-ры между образцом и баней задается электрич. схемой (мост Уитстона с двумя термисторами). Для нахождения равновесного положения точки ликвидуса через расплав пропускается луч света и кол-во проходящего света определяется с помощью фотоэлемента. При некотором понижении т-ры в расплаве образуются кристаллики, что изменяет пропускание света. Установление равновесия кристалликов с расплавом при последующем постепенном нагревании отмечается по постоянству фототока. При низкой конц-ии кристаллов наилучшие результаты дает визуальное наблюдение. А. Лихтер

51690. Инфракрасная абсорбционная кювета для изучения гетерогенных реакций. Мицнер (Infrared absorption cell for the study of heterogeneous reactions. Mitzner Bernard M.), J. Phys. Chem., 1956, **60**, № 12, 1670 (англ.)

51691. Аппараты для фотохимических реакций и их применение в препаративной фотохимии. Шенк (Apparate für Lichtreaktionen und ihre Anwendung in der präparativen Photochemie. Schenck G. O.), Dechema Monogr., 1955, **24**, № 283—292, 105-145 (нем.)

Обзор. Библ. 42 назв.

51692. Микроденситометр для фотографических измерений. Олтман, Сталц (Microdensitometer for photographic research. Altman Joseph H., Stultz Keith F.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 12, 1033—1036 (англ.)

В качестве источника света микроденситометра (МД) используется ленточная лампа накаливания, свет ко-

торой фокусируется конденсорной линзой на окуляр осветительного микроскопа, проектирующего уменьшенное изображение входной щели на исследуемый объект. Регистрирующая оптич. система МД позволяет освещать одну и ту же поверхность катода фотоумножителя независимо от величины апертуры. Анодный ток фотоумножителя усиливается и регистрируется самописцем. Разрешающая способность МД 800 линий/*мм*, если апертура имеет ширину 1 μ и длину 200 μ. МД обеспечивает линейность отсчета при этих условиях вплоть до оптич. плотности 3,0. При сужении апертуры до 0,1 μ разрешающая способность возрастает до 1800 линий /*мм*. В. Лыгин

51693. Денситометр для цветных печатных материалов. Уотт (A densitometer for colour print materials. Watt P. B.), J. Photogr. Sci., 1956, **4**, № 5, 116—120 (англ.)

51694. Простой осмометр высокой точности. Элиас (Ein einfaches Osmometer hoher Genauigkeit. Elias H.-G.), Chem.-Ingr-Techn., 1957, **29**, № 1, 19—22 (нем.; рез. англ., франц.)

Двухкамерный осмометр (О) предназначен для серийных измерений при пониженных и повышенных т-рах и для подбора мембран. Медные камеры О емк. ~3,5 *мл* уплотняются полупроницаемой мембраной. Каждая камера состоит из системы параллельных канавок 3 × 2 *мм*, объединенных кольцевой канавкой, с 3-*мм* отверстиями для введения и удаления р-ров. Капилляр внутренним диам. 2,0±0,01 *мм* соединяется с камерой посредством нормального шлифа. Направляющие штифты на камере обеспечивают быструю и точную сборку. При измерении О термостатируется с точностью ± 0,005°. Приведены ур-ния для обработки данных измерения. А. Лошманов

51695. Прибор для определения растворимости твердых веществ в жидкостях. Секера, Страник (Přistroj na stanovení rozpustnosti pevných látek v kapalinách. Sekera A., Straník J.), Chem. listy, 1956, **50**, № 11, 1864—1865 (чешск.)

51696. Осциллографическая установка для исследования обратимости электродных процессов. Нигматуллин Р. Ш., Шекун Л. Я., Уч. зап. Казанск. ун-та, 1956, **116**, № 5, 103—107

Предлагается осциллографич. метод исследования обратимости электродных процессов на капельном Hg-электроде по вольтамперным (*I — E*) кривым, получающимся при наложении на электролитич. ячейку синусоидального напряжения. Установка позволяет проводить измерения с погрешностью ⩽2%. На примерах ионов Pb^{2+}, Te^{+}, Cd^{2+} и Zn^{2+} показана возможность использования предложенного метода и установки для определения степени необратимости электродной р-ции. Р. Нигматуллин

51697. Простой прибор для потенциометрии и кондуктометрии. Такияма (簡易な電位差および電氣傳導度の測定裝置. 瀧山一善), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 10, 574—575 (японск.)

51698. Новый высокочастотный электрод погружного типа. Муся, Такэда (高周波分析用容量型新電極(投込型). 武者宗一郎, 武田正巳),分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 8, 459 (японск.)

51699. Радиологический детектор для газовой хроматографии. Дил, Отвос, Смит, Цукко (A radiological detector for gas chromatography. Deal C. H., Otvos J. W., Smith V. N., Zucco P. S.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 1958—1964 (англ.)

Описан чувствительный прибор, быстро отмечающий изменения состава смеси газов в потоке. Датчиком является цилиндрич. ионизационная камера, вдоль которой протекает газ. Центральный электрод камеры, установленный по оси последней, содержит β-излучатель (10 мкюри Sr^{90}— Y^{90}). Жесткое β-излучение (2,2 *Мэв*), пройдя оболочку центрального электрода, ионизирует окружающий газ. Изменение состава протекающего газа вызывает изменение ионного тока, отмечаемое потенциометром с самописцем. Показания прибора не зависят от скорости тока газа, но сильно зависят от давления и т-ры. Прибор снабжен регулятором т-ры. Г. Радзиевский

51700. Автоматический ионообменный прибор для определения в почве ионов, способных к обмену, в частности фосфат-ионов. Барков (Ein automatischer Apparat zur Bestimmung der austauschbaren Ionen, insbesondere Phosphationen, im Boden mittels Ionenaustauscher. Barkoff Eugen), Maataloustieteellinen aikakauskirja, 1956, **28**, № 4, 229—236 (нем.; рез. финск.)

51701. Источник питания для зонального электрофореза, электродиализа и общего применения. Проктор (Power supply for zone electrophoresis, electrodialysis, and general use. Proctor Charles M.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 2032—2034

В ходе электрофореза на носителях снижается электросопротивление вследствие испарения р-рителя и концентрирования р-ра, а при электродиализе сопротивление возрастает вследствие обеднения р-ра электролитами. Для автоматич. поддержания постоянной силы тока предлагается электронный регулятор напряжения. Прибор обеспечивает отдачу тока ⩽30 *ма* при напряжении ⩽300 *в*. В. Анохин

51702. Аппарат для поддержания постоянства микропотока жидкости при непрерывном электрофорезе на бумаге. Мамия (連續濾紙電氣泳動法における試料滴加器について. 間宮眞佐人), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1956, **5**, № 9, 522—523 (японск.)

51703. Новый ступенчатый кониметр для исследования аэрозолей. Георги (Ein neues Stufenkonimeter zur Untersuchung von Aerosolen. Georgii Hans-Walter), Staub, 1956, № 47, 628—633 (нем.; рез. англ., франц.)

Описан трехступенчатый кониметр для разделения аэрозолей с радиусом частиц $r > 2 \cdot 10^{-5}$ *см* по трем группам: «большие» ядра $0{,}2 \cdot 10^{-4} < r < 0{,}9 \cdot 10^{-4}$ *см*, «гигантские» ядра $0{,}9 \cdot 10^{-4} < r < 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ *см*, «пылевые» частицы $r > 2{,}0 \cdot 10^{-4}$ *см*. Исследуемый воздух прокачивается со скоростью 300 *см³/сек* через три щели: 15 × 1,5, 10 × 0,58 и 7,5 × 0,2 *мм*. Щели образованы лезвиями бритв. Приведены кривые распределения осажденных частиц по размерам. Осаждение хорошо удовлетворяет ф-ле Ranz W. E., Wong J. B., (Arch. Industr. Hug. and Occupat, Med,, 1952, 5, 464). А. Лошманов

51704. Приборы для быстрых спектрохимических анализов. Оптические и рентгеновские эмиссионные монохроматоры и полихроматоры. Кемп (Instrumentation for rapid spectrochemical analysis. Optical and X-ray emission monochromators and polychromators. Kemp J. W.), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 12, 1838—1843 (англ.)

Разобраны основы оптич. и рентгеновского метода анализа состава металлов, металлич. порошков, полупроводников и жидкостей. Описана конструкция оптич. квантографа с непосредственным отсчетом конц-ии и рентгеновского квантометра типа ARL. Приведены таблицы точности спектрохимич. анализа 94 элементов при использовании квантографа и квантометра. Применение описанной аппаратуры позволяет производить до 1000 анализов за 1 час. В. Лыгин

51705. Автоматический прибор для определения окиси азота и двуокиси азота в атмосфере. Томас, Мак-Лауд, Роббинс, Готтелман,

Элдридж, Роджерс (Automatic apparatus for determination of nitric oxide and nitrogen dioxide in the atmosphere. Thomas M. D., MacLeod J. A., Robbins R. C., Goettelman R. C., Eldridge R. W., Rogers L. H.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 1810—1816 (англ.)

Прибор состоит из двух скрубберов для абсорбции NO_2, озонатора для превращения NO в NO_2, насосов для поглотительного р-ра и воздуха, колориметра для определения окраски р-ра после поглощения NO_2 и самописца. Описано несколько типов абсорберов. Рассмотрены различные методы окисления NO: посредством O_3, $KMnO_4$ и ClO_2. При избытке O_3 NO_2 окисляется до HNO_3. NO определяется по разности между содержанием NO_2 до и после окисления NO. Примеси альдегидов, кетонов, перекисей, хинолина и других органич. оснований, N_2O и SO_2 не влияют на результаты анализа; акридин и нитрозосоединения слегка разрушают окраску. Алкилнитриты могут быть приняты за NO_2. Б. Анваер

51706. **Прибор для непрерывного автоматического титрования с пропорциональной пульсационной интегрирующей сервосистемой. Макисима, Йонэда, Морикава, Мияо** (比列 積分動作を有する連續自動滴定裝置の試作. 牧島象二, 米田幸夫, 森川久, 宮尾健次), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, 59, № 8, 878—883 (японск.)

51707. **Бюретка для автоматической записи титрования. Масико** (定流毛管ビュレシトに ついて. 益子安), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan. Analyst, 1956, 5, № 10, 575—576 (японск.)

51708. **Простой современный аппарат для электрометрического определения воды при помощи реактива Фишера. Капитани, Милани, Пеккатори** (Semplice e moderna apparecchiatura per la determinazione elettrometrica dell'acqua col reattivo di Karl Fischer. Capitani Clito, Milani Ennio, Peccatori Ennio), Misure e regolaz., 1956, 4, № 6, 265—266 (итал.)

Приведена схема прибора, обеспечивающего при титровании защиту от CO_2 и влаги, удобство подачи реактива и перемешивания. Т. Леви

51709. **Новая аппаратура для определения серной кислоты в хромовых ваннах. Ловречек, Бошняк** (Neue Apparatur zur Bestimmung von Schwefelsäure in Chrombädern. Lovreček B., Bošnjak K.), Metalloberfläche, 1957, 11, № 1, 19—20 (нем.)

Предложена простая схема определения конц-ии H_2SO_4 в хромовых ваннах, действующая на принципе нахождения точки перегиба на вольтамперной кривой для данного электролита. Вольтамперная кривая снимается при медленном нарастании напряжения на электролитич. ячейке с электролитом, отобранным из ванны. Медленное нарастание напряжения обеспечивается конденсатором большой емкости (5000 *мкф*), включенным параллельно ячейке. А. Лошманов

51710. **Прибор для получения сероводорода. Ощаповский В. В.,** Науч. зап. Львовск. политехн. ин-т, 1956, вып. 22, 111—112

Предложен простой стеклянный прибор, работающий по принципу аппарата Киппа, для получения H_2S при работе по полумикрометоду. А. Лошманов

51711. **Современный газоанализатор. Бадич** (Korszerű gázvizsgáló készülék. Badics Sándor), Mérés és automat, 1955, 3, № 12, 361—365 (венг.)

Обзор. Библ. 17 назв. И. Амбруш

51712. **Ротационные высоковакуумные насосы с газовым балластом. Берли, Фрай** (Rotierende Hochvakuumpumpen mit Gasballast. Burleigh Theodore E., Frye William C.), Vakuum Technik, 1957, 6, № 1, 11—12 (нем.)

53713. **Усовершенствованная схема стабилизации ионизационного манометра. Харихаран, Бхалла** (An improved ionization gauge control circuit. Hariharan P., Bhalla M. S.), J. Scient. Instrum., 1956, 33, № 12, 488—491 (англ.)

Описан стабилизатор для поддержания постоянства тока эмиссии катода ионизационного манометра в пределах ±1,5%. Питание катода манометра осуществляется через многокаскадный усилитель с отрицательной обратной связью током с частотой 500 *гц* от генератора Колпица. Для усиления ионного тока используется ранее описанный авторами (РЖХим, 1957, 19768) логарифмич. усилитель. Л. Абрамович

51714. **Точность показаний манометра с качающимся уровнем. Исихара, Ида** (動搖するマノメータ指示値の續み取り精度. 石原智男, 井田富夫), 生產研究, Сэйсан кэнкю, 1956, 8, № 12, 6—11 (японск.)

51715. **Колонна с вращающимися концентрическими трубками. Хокинс, Беррис** (Rotating concentric tube column. Hawkins J. Erskine, Burris William A.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 11, 1715—1725 (англ.)

Предложена новая конструкция колонны бо́льших размеров, чем колонна, описанная ранее (Willingham C. B. и др., Industr. and Engng. Chem., 1947, 39, 706). Новая конструкция позволяет работать с более высокими скоростями вращения и под вакуумом. Колонна снабжена устройством для автоматич. регулирования и точного отбора проб. Приведена зависимость числа теоретич. тарелок и падения давления в колонне от скорости вращения и производительности колонны. Изучены характеристики колонны при работе с вакуумом 200 *мм* рт. ст. Испытания колонны проводились на системе *н*-гептан — метилциклогексан, величины задержки измерены для системы *н*-гептан — дибутилсебацинат. Б. Анваер

51716. **Эффективность колпачковой фракционирующей колонны. Оливер, Уотсон** (Correlation of bubble-cap fractionating-column plate efficiencies. Oliver Earl D., Watson C. C.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 1, 18—25 (англ.)

Разработан метод определения условий работы колпачковой колонны, который является промежуточным между ранее описанными методами (Murphree E. V., Industr. and Engng Chem., 1925, 17, 747; Lewis W. K., Industr. and Engng Chem., 1936, 28, 399). Опыты проводились на фракционирующей колонне с внутренним диам. 45 *см*, состоящей из 3 тарелок с 10-ю колпачками на каждой, при давл. 21 *атм*. Изучено влияние на эффективность колонны скорости пара, давления, т-ры и глубины жидкости для смесей ацетон -H_2O, C_2H_5OH-H_2O и $C_2H_4Cl_2$-толуол. Для определения состава пользовались измерением плотности или коэф. преломления. Б. Анваер

51717. **Непрерывнодействующий жидкостной экстрактор для растворителей тяжелее воды. Пирс, Питерсон** (Liquid-liquid continuous extractor for solvents heavier than water. Pierce Charles E., Peterson Ralpn E.), Analyt. Chem., 1956, 28, № 12, 2029—2030 (англ.)

51718. **Перегонка воды. Листопадов В. В.,** Научн. тр. Новочеркасск. политехн. ин-т, 1956, 27(41), 209—210

Описан прибор с производительностью 0,6 *л/час* для получения воды с электропроводностью (0,72—0,9) 10^{-6} $ом^{-1}$ $см^{-1}$. А. Лошманов

51719. **Усовершенствование прибора для перегонки с водяным паром. Миёсава** (水蒸氣蒸 留裝置の一改良. 三代澤康雄), 化學工業, Кагаку коге̄, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 10, 484 (японск.)

Пояснено схематич. рисунком.

51720. Усовершенствованная аппаратура для непрерывной экстракции. Ли Чжу-лянь (連續抽提裝置的一些改進. 李珠璉), 化學世界, Хуасюэ щицзе, 1956, № 11, 579 (кит.)

Пояснено схематич. рисунками. В. А.

51721. Приспособления к бюреткам для некоторых специальных видов титрования. Кирстен (Buret arrangement for some special titrations. Kirsten Wolfgang J.), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 460—461 (англ.)

51722. Титровальная колба. Кьюкин (Titration flask. Kukin Ira), Analyt. Chem., 1957, **29**, № 3, 461 (англ.)

51723. Лабораторная промывалка. Хосикава (計量式洗滌瓶の試作. 星川玄兒), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan Analyst, 1955, **4**, 317 (японск.)

Описано устройство промывалки, позволяющей отмерять кол-во промывной жидкости. А. Сарахов

51724. Применение ступок из сплавленной окиси алюминия. Каммори (熔化アルミナ製乳鉢の實用性について. 神森大彦), 分析化學, Бунсэки кагаку, Japan. Analyst, 1956, **5**, № 8, 463 (японск.)

51725. Полуавтоматический прибор для установки цилиндров при опытах «цилиндр-пластинка». Мур, Мейсон (Semi-automatic cylinder dispenser for „cylinder-plate“ assays. Moore W. T., Mason B.), Lab. Practice, 1956, **5**, № 8, 303—305 (англ.)

Прибор разработан для устранения недостатков, присущих обычному методу: значительное время, затрачиваемое на установку цилиндров, градиент т-ры от края к центру пластинки, колебания т-ры цилиндров, их быстрое охлаждение и изменение т-ры в зависимости от глубины погружения цилиндра. В приборе цилиндры попадают из алюминиевого магазина с 48 равномерно расположенными отверстиями в стеклянную конич. воронку, вращающуюся от руки, сползают вниз и устанавливаются на пластинке. Прибор позволяет сэкономить 90% времени и обеспечивает точное и равномерное погружение цилиндров. Б. Анваер

51726. Указатель уровня жидкого азота с применением полупроводникового прибора. Ле-Бо, Ле-Монтанье, Пти (Un indicateur de niveau d'azote liquide utilisant un transistor. Le Bot Jean, Le Montagner S., Petit J. C.), Bull. Soc. scient. Bretagne, Sci. math., phys. et natur., 1955 (1956), **30**, № 1—4, 79—80 (франц.)

Чувствительным элементом служит волластонова нить диам. 0,01 и длиной 8—10 *мм*, по которой пропускается ток силой 0,1 *а*. В качестве усилителя в схеме применяется полупроводниковый триод, что увеличивает чувствительность электромагнитного реле. А. Лихтер

51727. Криостат для промежуточных температур. Заварицкий Н. В., Приборы и техн. эксперимента, 1956, № 2, 140

Описан упрощенный вариант криостата Оннеса, предназначенный для исследований в области промежуточных т-р (11—13° К). Г. Березин

51728. Анализ схемы фазочувствительного терморегулятора. Брукс (Analysis of phase-shift controlled thermoregulator circuits. Brooks A. A.), Rev. Scient. Instrum., 1956, **27**, № 9, 746—748 (англ.)

Рассмотрено влияние изменения напряжения в диагонали моста сопротивлений, соединенного с фазочувствительным терморегулятором, на величину силы тока в нагревателе. Это влияние выражено в параметрах схемы. Определены условия компенсации изменения линейного напряжения. Вычисленные результаты сопоставлены с эксперим. данными. Г. Березин

51729. К. Эксплуатация и ремонт потенциометров лабораторного типа. Оболенский П. В. М., Медгиз, 1956, 100 стр., илл., 2 р. 60 к.

51730 К. Современные приборы в химическом анализе. Биффен, Симан (Modern instruments in chemical analysis. Biffen Frank Moody, Seaman William. New York — London, McGraw — Hill, 1956—1957, IX, 333 pp., ill., 56sh. 6d.) (англ.)

51731 Д. Систематические исследования счетчиков со стеклянными стенками и наружной проводящей поверхностью. Приложение к изучению некоторых особенностей гейгеровского разряда. Блан (Recherches systématiques sur les compteurs à parois de verre et surface conductrice externe. Application à l'étude de certaines modalités de la décharge de Geiger. Thèse. Blanc Daniel), Ann. Univ. Paris, 1956, **26**, № 2, 250—254 (франц.)

51732 П. Метод уменьшения фона при γ-счете. Маццагатти (Method for reducing background in gamma ray counting. Mazzagatti Roy P.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 519047, 29.11.55

Для γ-детекторов предлагаются Та катоды, покрытые пленкой окиси тантала. Описаны способы электролитич. осаждения пленок окиси. Г. Радзиевский

См. также: Прибор для опред. оптич. констант пленок 50887. Прибор для анализа по Ван-Слайку 16137Бх. Приборы для испытаний пластмасс 52712. Оборудование радиохим. лабор. 53564.

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

51733. Итальянская химическая промышленность в 1955 г. Моранди (Die italienische chemische Industrie im Jahre 1955. Morandi Luigi). Chemiker-Ztg, 1956, **80**, № 21, 765—767 (нем.)

Приведены данные о произ-ве в 1953—1955 гг. N- и P-удобрений, к-т, NH_3 и мочевины, CH_3OH, щелочей, CaC_2, кокса, бензола, красителей, пластмасс, искусств. волокна и других хим. продуктов. Г. Рабинович

51734. Состояние химической техники и химической промышленности в Финляндии. Илвесвиита (Näkymiä kemian tekniikasta ja Suomen kemian teollisuudesta. Ilvesviita Rolf), Tekn. aikakauslehti, 1956, **46**, № 5—6, 136—140 (фин.)

Обзор. В 1953 г. в хим. пром-сти было занято 14,8% от общего числа промышленных рабочих. Приведены данные по добыче сырых и переработке обогащенных руд за 1954 г., а также достижения хим. пром-сти и ме-

таллургии за последние 6 лет, в частности по произ-ву Ti, Ni, Co, смешанных удобрений, Cl_2, каустич. соды, цианамида кальция, искусств. волокна, сульфитного спирта и т. д. Годовая производительность страны достигла (в *т*): H_2SO_4 15 500, фосфорных удобрений 264 066, связанного азота (в пересчете на чистый азот) 16 800. М. Тойкка

51735. Промышленное использование радиоизотопов. Андре (Leś utilisations industrielles des radioisotopes vues sous l'angle de l'industrie Belge. André G. E.), Rev. Soc. roy. belge ingrs et industriels, 1956, № 9—10, 370—387 (франц.)

Приведены историч. данные по изучению изотопов и описаны основные методы их получения. Рассмотрены различные пути промышленного использования радиоизотопов Бельгии в качестве источников излучения, индикаторов, для ускорения р-ций и проч. В. Левин

51736. Промышленное применение неразделенных продуктов деления.— (Industrial application of gross fission products.—), U. S. Atomic Energy Comm. Repts, 1953, KLX — 1385, 43 pp. (англ.)

Приведены предварительные расчеты физ. характеристик источников излучения, состоящих из продуктов деления, предназначенных для облучения зерна, консервированного мяса и жидкостей. Сделан вывод о необходимости применения источников излучения активностью 3—8 *Мкюри*. В. Левин

51737. Использование побочных продуктов ядерного реактора. Глюкауф (Utilization of reactor waste products. Glueckauf E.), Research, 1955, 8, № 8, 314—323 (англ.)

Рассматриваются различные виды радиоактивных продуктов из ядерного реактора и их применение для интенсификации многих хим. р-ций (напр., полимеризация этилена в полиэтилен, *н*-винилпирролидона в поливинил — пиролидон), а также в медицине, фармацевтич. и пищевой пром-сти. Библ. 13 назв. А. Смирнов

См. также: Перспективы хим. и коксохим. пром-сти Японии 51132. Подготовка кадров 50327, 50329

ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ ЯДЕРНОЙ ТЕХНИКИ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

51738. Химические проблемы, связанные с работой реакторов. Д'Он (Les problemes chimiques posés par les réacteurs. Cycle de conférences sur l'énergie nucléaire. D'Hont Maurice), Bull. scient. A. I. M., 1955, 68, № 5, 393—408 (франц.) Обзор. В. Левин

51739. Экстракция неорганических веществ органическими растворителями. Николаев А. В., Хим. наука и пром-сть, 1956, 1, № 5, 548—554

Обзор достижений в области разделения неорганич. в-в, главным образом металлов, методом экстракции органич. р-рителями. Библ. 16 назв. К. Сакодынский

51740. Контроль чистоты в реакторах с охлаждением металлическим натрием. Бруггеман (Purity control in sodium-cooled reactor systems. Bruggeman Warren H.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 153—156 (англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные с определением нежелательных примесей (особенно Ca и O_2) в металлич. Na. Описаны фильтрующая система для отделения Na_2O, прибор для индикации O_2, способы удаления Ca и O_2. Приведены эксперим. данные, полученные для реактора на промежуточных нейтронах (для силовой установки подводной лодки). Библ. 7 назв. Б. Сумм

См. также: Разделение нитратов тория и урана с помощью анионного обмена 50916. Определение содержания урана в произв. р-рах 51680. Обогащение изотопов урана 50636. Очистка плутония 50971. Применение побочных продуктов ядерного реактора 51736, 51737. Радиоактивн. сточные воды 52115, 52116. Коррозия металлов, применяемых в реакторах 53437. Теплоносители в атомн. реакторах 53488

СЕРНАЯ КИСЛОТА, СЕРА И ЕЕ СОЕДИНЕНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

51741. Некоторые соображения об измельчении при флотации серных руд. Д'Ипполито (Alcuni aspetti della macinazione nella flottazione dei minerali di zolfo. D'Ippolito Franco), Riv. minerar. siciliana, 1954, 5, № 27, 107—109 (итал.)

Рассматриваются 2 схемы флотации S из руды: с измельчением фракций после 1-й флотации и с предварительным измельчением всей руды. Г. Рабинович

51742. Выбор технологического процесса для нового медеплавильного завода в Боре [Югославия]. Иованович (Izbor tehnoloskog postupka za novu topionicu bakra u Boru. Jovanovic Milan), Tehnika, 1955, 10, № 11, 1585—1590 (сербо-хорват.; рез. англ., нем.)

Дан анализ требований предъявляемых к новому з-ду, на котором предусмотрено использование S из отходящих газов для получения H_2SO_4, применяемой в произв-ве суперфосфатов. Рассмотрены возможности применения гидрометаллургич. и финского процессов и плавки в отражательной печи. В местных условиях наилучшим вариантом является плавка в отражательной печи. Л. Херсонская

51743. Одновременное получение глинозема и серной кислоты из боксита и гипса. Опыты на полупроизводственной установке. Лупан, Бэдой (Fabricarea concomitentă a aluminei şi a acidului sulfuric din bauxită şi gips. Incercări in fază pilot. Lupan Şt., Bădoi R.), Rev. chim., 1956, 7, № 7, 392—397 (рум.; рез. русск., нем.)

Для получения глиноземного клинкера и SO_2 методом обжига местных гипса и боксита изготовлена полупроизводственная установка, в которой обезвоженный при 600° гипс и высушенный боксит при 130° смешивались с коксом и измельчались в шаровой мельнице. Полученная мука увлажнялась 15—20% воды и образовавшиеся гранулы высушивались при 200° до 2—3%-ного содержания воды. Обжиг гранул производился во вращающейся печи с применением метана в качестве горючего. Т-ра клинкерообразования 1250—1300°. Изготовлены три смеси с коэфф. насыщения (K) 1,06; 1,20 и 1,26. Приведены средние результаты из 30 опытных клинкеров с различными K, показывающие, что конц-ия SO_2 в газах составляет 5—6%, а выход Al_2O_3 из клинкера 70—80%. Средние уд. расходы сырья на 1 *т* Al_2O_3 составляли (в *кг*): боксита 2200, гипса 3650, кокса 180 и условного топлива 920. Я. Матлис

5
1744 П. Способ получения серы. Тумм (Verfahren zur Gewinnung von Schwefel. Thumm Wilhelm) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 945750, 19.07.56

При возгонке S с помощью горячих газов (лучше в прямотоке) из руды, содержащей битум, (или) карбонаты щел.-зем. металлов и другие подобные примеси (или из других в-в, содержащих термически отщепляе-

мую S и такие же примеси), к газам добавляют водяной пар или вбрызгивают воду в кол-ве 5—50 об.%, зависящем от содержания примесей в исходном материале и определяемом опытом. Качество и выход S значительно выше, чем при применении горячих газов без добавления H_2O. Г. Рабинович

51745 П. **Выделение серной кислоты и хлорбензолсульфокислоты** (Recovery of sulphuric acid and chlorobenzene sulphonic acid) [Taubmans Industries Ltd]. Австрал. пат. 166780, 23.02.56

70%-ную H_2SO_4 и очищ. хлорбензолсульфокислоту (I) выделяют из отходов произ-ва ДДТ, осаждая I доведением конц-ии H_2SO_4 в р-ре до 70% прибавляя воду и затем доливая (для селективного смачивания кристаллов I) р-ритель, устойчивый к 70%-ной H_2SO_4. Р-ритель должен содержать ароматич. и алифатич. соединения, причем ароматич. в-в должно быть ⩾25% или, если прибавлять 0,1 —1,0% анионного смачивающего агента (сульфата или сульфоната), ароматич. в-в может быть <25%; далее 70%-ную H_2SO_4 отделяют от шлама, состоящего из р-рителя и кристаллов I. I растворяют в воде; указанный р-ритель оставляют для повторного употребления. И. Шалавина

См. также: Утилизация серы из средневосточных нефтей на нефтеперерабатывающем з-де 52222

АЗОТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы: *В. И. Еличев, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

51746. **Азотный завод в Кендзешине. Лайдлер** (Zakłady Przemysłu Azotowego Kedzierzyn. Laidler K.), Przem. chem., 1955, 11, № 8, 404—412 (польск.)

Для произ-ва NH_3 исходным сырьем является кокс, который газифицируют в снабженных автоматикой газогенераторах с водяными рубашками (внутренний диам. 3,5 *м*). Низкое содержание CO в выхлопных газах не оправдывает дожигания его и установки котла-утилизатора, поэтому каждый газогенератор снабжен регенерационной камерой, в которой тепло нагретых газов используется для подогрева пара перед подачей его в газогенератор. Очистка газа от пыли производится в электрофильтрах, а от S — в скрубберах мокрой очистки, орошаемых 4%-ным р-ром Na_2CO_3 (удаление ~85% H_2S) и в адсорберах сухой очистки с активным углем. Перед водн. очисткой от CO_2 конвертированный газ сжимается в турбокомпрессорах до 10,5 *ата*. Последующее компримирование газа до 305 *ат* производится в 4-ступенчатых компрессорах. Остатки CO отмываются при 120 *ати* с помощью медноаммиачного р-ра. Колонна синтеза (внутренний диам. 760 *мм*, высота 12 *м*) имеет в нижней части теплообменник (100 *м*²), а в верхней части — катализаторную коробку с 4,5 *т* катализатора и пусковым электроподогревателем. На действующей установке для произ-ва слабой HNO_3 сжигание NH_3 и абсорбция окислов N осуществляются под атмосферным давлением. Каждый контактный аппарат (диам. 2 *м*) имеет 2 сетки (Pt + 5% Rh), обеспечивающие сжигание 93—95% NH_3. Система абсорбции состоит из 3 металлич. башен (диам. 8 *м*, высотой 23 *м*) и 3 параллельных рядов башен (диам. 6 *м*, высотой 23 *м*) из кислотоупорной керамики с прослойкой из полиизобутилена (3 *мм*). Вторая установка оборудована контактными аппаратами (диам. 3 *м*), непосредственно связанными с паровыми котлами системы Ламонта. Абсорбция окислов N производится под давл. 5 *м* вод. ст. В произ-ве Ca-NH_4-селитры (20,5% азота) нейтр-ция HNO_3 аммиаком производится в аппаратах Хоблера (диам. 2,2 *м*, высота 11,2 *м*) с получением 73—75%-ного р-ра NH_4NO_3, который упаривается до 94,5%-ного плава в двухкорпусных выпарках. После смешения с $CaCO_3$ проводится гранулирование продукта в башнях. Освобожденный от мелочи и припудренный инертным материалом продукт упаковывается машинами в бумажные мешки. А. Иванов

51747. **Анализ технических показателей аммиачного завода в США. Погань** (Egy USA ammóniagyár műszaki mutatóinak elemzése. Pogány György), Műszaki élet, 1956, 11, № 15, 25—26 (венг.)

51748. **Очистка газовой смеси для синтеза аммиака. Удаление окиси углерода промывкой медноаммиачными карбонатными растворами. Игалон, Ванхилл, Уиллеминс** (Purification of gases for ammonia manufacture. Removal of carbon monoxide by cuprammonium carbonate solutions. Egalon R., Vanhille R. Willemyns M.), Industr. and Engng Chem., 1955, 47, № 5, 887—899 (англ.)

Исследовано влияние компонентов р-ра, содержащего (в %): NH_3 17—18, CO_2 13—14, Cu^{2+} 1,5—2, Cu^+ 10—11, на абсорбцию CO из газовой смеси для синтеза NH_3. Установлено, что активным является комплекс $Cu_2CO_3 \cdot nNH_3$ (I), а комплексы $CuCO_3 \cdot 4NH_3$, NH_4HCO_3 и $(NH_4)_2CO_3$ неактивны. Приведен пример расчета и номограмма для определения при 25° абсорбционной способности р-ра (по CO). Исследования влияния т-ры (4—55°) и парц. давления CO (до 8 *ат*) подтвердили ур-ние Жаворонкова. При регенерации р-ра имеет значение содержание в р-ре Cu^{2+}. Продолжительность нагревания р-ра можно увеличить установкой теплоизолированной камеры перед холодильником для регенерированного р-ра. Приведены также: схемы аппаратов для непрерывного определения и записи содержания активного NH_3 (связанного в комплексе I), Cu^+ и CO в р-ре, а также фотоколориметра для Cu^{2+}; новая схема очистки газа от CO (с нагревательной камерой для регенерированного р-ра); пример расчета скруббера для абсорбции CO; 3 старых и одна новая схема регенерации р-ра. Библ. 8 назв. Г. Рабинович

51749. **Аммиак из газов каталитического риформинга. Пфейффер, Сандлер** (Ammonia from cat reformer off-gas. Pfeiffer Carl, Sandler Henry J.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 5, 145—152 (англ.)

Рассматривается экономика синтеза NH_3 при использовании H_2 из отходящих газов риформинга с различным содержанием H_2 (94,2, 85,4 и 77,7 мол.%) для 6 различных способов очистки H_2: 1) низкотемпературного разделения, 2) конверсии с паром, 3) частичного окисления, 4) конверсии с 95%-ным O_2, 5) конверсии с воздухом, обогащенным O_2, 6) комбинации промывки маслом и риформинга с паром. Приведены технологич. схемы очистки. Для установки производительностью 200 *т* в сутки NH_3 миним. издержки произ-ва дает 1-й способ, затем 3-й и 4-й, однако стоимость 1 *т* NH_3 в двух последних случаях получается выше ~на 30%. В. Щекин

51750. **Очистка отходящих газов от окислов азота. Питерс** (Stop pollution by nitrogen oxides. Peters Max S.), Chem. Engng, 1955, 62 № 5, 197—200 (англ.)

Приведены результаты опытов по определению эффективности поглощения окислов N (OA), содержащихся в газе-разбавителе (воздухе) в кол-ве 0—2%, водой в различных абсорберах при атмосферном давлении и т-ре 25° и сравнение их с результатами опытов Фостера и Даниэлса (Foster E. G., Daniels F., Industr. and Engng Chem., 1951, 43, 986) по адсорбции OA силикагелем. Скорость абсорбции OA лимитируется р-цией с водой. При большой конц-ии OA наиболее эффектив-

ны адсорберы барботажного типа (с колпачками или пористыми стеклянными пластинками); при конц-ии ОА<0,4% более эффективны адсорберы с силикагелем. Повышение давления или понижение т-ры повышает эффективность поглощения ОА для обоих случаев. Эффективность не зависит от скорости жидкости (при конц-ии <10% HNO_3). Библ. 8 назв. Г. Рабинович

51751 П. Аппаратура для окисления аммиака (Ammonia oxidation apparatus) [Norsk-Hydro-Electrisk Koaelstofaktieselskar]. Австрал. пат. 163646, 14.07.55

При сжигании в контактной печи NH_3 до окислов N для удаления части тепла р-ции устанавливается теплостойкий газопроницаемый экран, расположенный в пространстве между контактом и зоной отвода реакционного тепла. В. Матвеев

51752 П. Получение гидразина. Пассино (Production of hydrazine. Passino Herbert J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2717201, 6.09.55

Для получения N_2H_4 (I) мочевина (II) контактируется в реакционной зоне с металлом (III) (образующим карбонил) взятым в кол-ве ⩾2 вес.% (10—50%) от находящейся в зоне р-ции II, при т-ре между 40° и т-рой плавления или кипения II. В качестве III можно применять Fe, Ni, Co, Mo и Pb. Жидкая смесь I и карбонила удаляется из зоны р-ции, I отделяется, а металл регенируется и снова идет на контактирование. В случае применения Ni для регенерации металла смесь I с $Ni(CO)_4$ нагревается 10—60 мин. при 60—80° для разложения карбонила. Пример. Расплавленная II при т-ре >132° пропускается при атмосферном давлении через гранулированную массу Ni или Fe. Образовавшийся I в газообразном виде вместе с CO уходит из зоны р-ции и при 100° отделяется от CO. В случае применения Fe получаются некоторые кол-ва семикарбазида и тетракарбонила Fe, эти соединения отделяются от I при 113°. Л. Пашковская

См. также: Контроль произ-ва 53556

ЭЛЕМЕНТЫ. МИНЕРАЛЬНЫЕ СОЛИ. ОКИСЛЫ. КИСЛОТЫ. ОСНОВАНИЯ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

51753. Извлечение лития из руд. Эллестад, Кларк (Extraction of lithium from its ores. Ellestad Reuben B., Clarke Fremont F.), Mining Engng, 1955, 7, № 11, 1045—1047 (англ.)

Приведены методы извлечения Li из сподуменовых руд: 1) обменной р-цией с сульфатами щел. металлов (K_2SO_4, Na_2SO_4) и последующим выщелачиванием сульфата Li; 2) спеканием при высокой т-ре с CaO или $CaCO_3$ и выщелачиванием гидроокиси Li; 3) смешанным процессом высокотемпературного спекания со смесями солей ($CaCO_3$ с $CaSO_4$ и $CaCl_2$; $CaCO_3$ с $CaSO_4$; $Ca(OH)_2$ с гипсом; $CaCO_3$ с $CaCl_2$) и последующим выщелачиванием Li_2SO_4 или дистилляцией LiCl. Метод, применяемый в настоящее время Американской Литиевой Корпорацией, основан на предварительной конверсии при ~1100° α-сподумена в β-сподумен, который затем разлагается конц. H_2SO_4. В отличие от вышеперечисленных методов такая технология не требует тщательного измельчения и перемешивания руды и реагентов, а также продолжительных высокотемпературных операций; не нужен дополнительный размол после вскрытия руды. На работающем по этой схеме з-де конверсию сподуменового флотоконцентрата проводят в футерованной огнеупорным кирпичом 12-*м* вращающейся печи диам. 1,2 *м* с производительностью (по концентрату) 2 *т*/час. Обогрев — дымовыми газами. Кислотная обработка размолотой руды ведется в 9-*м* вращающейся печи диам. 0,9 *м* при 40%-ном избытке к-ты и нагреве до 250°. Водн. выщелачивание ведут при перемешивании воздухом в резервуаре емк. 3 *м*³. Избыток к-ты нейтрализуют известняком, осаждая одновременно часть Fe и Al. Р-р отделяют от осадка на барабанном вакуум-фильтре, очищают от Ca, Mg, Fe и Al и упаривают до конц-ии Li_2SO_4 200 *г/л*. Из этого р-ра осаждают кальцинированной содой карбонат Li. Извлечение Li из концентрата, содержащего 4—5% Li_2O составляет ~85%, однако общий выход из руды ⩽40—50%. Библ. 16 назв. Л. Херсонская

51754. Сернокислый магний из морской воды. Ильинский В. П., Тр. Дальневост. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 89—94

Технически чистый эпсомит ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) получают охлаждением до —5° рассолов уд. в. 1,29—1,31, полученных из морской воды испарением при 25, 55, 75 и 100° с добавлением к ним 6 объемн.% морской воды. Для получения оптимального выхода эпсомита (65—68% от содержания $MgSO_4$ в морской воде) маточный р-р должен содержать (в %): $MgSO_4$ 9,1, $MgCl_2$ 14,7, NaCl 9,8. А. Чемоданов

51755. Производство титана. Каванэ (チタン工業概觀. 河根誠), 化學と工業, Кагаку то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 8, 369—376 (японск.)

Обзор. Библ. 17 назв. Н. Ширяева

51756. Производство фосфора. Шеперд (The manufacture of phosphorus. Shepherd F. B.), Chemistry and Industry, 1956, № 45, 1324—1330 (англ.)

Обзор. История развития произ-ва Р. Электротермич. произ-во Р. Подготовка сырья. Печь с 6 электродами, расположенными по 6-угольнику, и с 2-я трехфазными трансформаторами. Электрофильтры и конденсаторы. Очистка Р. Работа печи и ее регулирование. Аналитич. контроль произ-ва. Использование отходов. Библ. 11 назв. Е. Бруцкус

51757. Получение хлористого нитрозила. Виль (Préparation du chlorure de nitryle. Ville Jean), Mém. poudres, 1955, **37**, 343—349 (франц.)

Получение хлористого нитрозила взаимодействием хлорсульфоновой к-ты с крепкой азотной к-той по ур-нию: $HClSO_3 \times HNO_3 \rightarrow H_2SO_4 \times NO_2Cl$, а также применяемая для этой цели аппаратура и метод определения степени чистоты получаемого продукта (~97%). Библ. 24 назв. М. Фишбейн

51758. Получение хлора. Линдаль, Якобсон (Klórvinnsla. Líndal Baldur, Jakobsson Johann), Tímarit Verkfraedingafélags Islands, 1956, **41**, № 1, 1—10 (исл.)

51759. Удаление железа из растворов хлоридов ионным обменом. Ринтс, Калер (Anion exchange removal of iron from chloride solutions. Reents A. C., Kahler F. H.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 1, 75—77 (англ.)

Fe^{3+} из HCl удаляют в виде комплексного иона $FeCl_4^-$ сильной анионообменной смолой (на основе тетразамещ. аммониевых оснований). В начале цикла вытекающий из колонны р-р содержит небольшое кол-во Fe, однако по мере создания в колонне достаточной конц-ии HCl содержание Fe быстро снижается до 0. Емкость смолы при конц-ии HCl 28% и Fe в виде $FeCl_3$ $125 \cdot 10^{-4}$% составляет 325 *л* HCl на 1 *л* смолы. Регенерация смолы осуществляется пропусканием через колонну 3,6 *л* H_2O на 1 *л* смолы, уменьшение конц-ии HCl приводит к разрушению комплекса и вымыванию Fe. За 203 цикла емкость смолы уменьшилась на 3,7%. Метод пригоден для очистки от Fe^{3+} р-ров $AlCl_3$ и HCl-р-ров травильных ванн (при условии предварительного окисления Fe до Fe^{3+}, продуванием воздуха через р-р). Библ. 5 назв. В. Матвеев

1760. Флотация растворимых солей и некоторые ее применения. Реми-Женте (La flottation des sels solubles. Quelques applications. Remy-Genneté P.), Génie chim., 1956, 76, № 2, Suppl., 45—57 (франц.)

Флотация растворимых солей по сравнению с дробной кристаллизацией значительно упрощает и удешевляет извлечения солей. Разобраны условия для наиболее полной флотации и приведены 3 типа коллекторов: анионные (жирные к-ты, мыла, ксантаты типа $S = C(OC_2H_5) \cdot SNa$, аэрофлоты типа $S = P(OC_6H_4\text{-}CH_3)_2SNa$, алкиларилсульфонаты $R - Ar - SO_3Na$, алкилсульфаты $R - O - SO_3Na$), катионные (соли аминов $[R - N(CH_3)_3]^+Cl$) и неионные (алифатич. амины с длинной цепью). Примеры применения. Библ. 10 назв. И. Зимаков

51761 Д. Исследование действия ксантогената и влияния некоторых модификаторов на флотацию галенита, сфалерита и церуссита с применением метода радиоактивных индикаторов. Поднек А. К. Автореф. дисс. канд. техн. н., Ленингр. горн. ин-т, Л., 1956

51762 П. Способ получения твердого сульфита натрия. Яги, Накадзава, Мэгуро (固形亜硫酸ソーダ製造法. 八木啓, 中澤道雄, 目黒智郎) [別府化學工業株式會社, Бэппу кагаку когё кабусики кайся]. Япон. пат. 8176, 11.12.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 13, 9702 (англ.)]

В конц. р-р Na_2CO_3 пропускают SO_2; получают конц. р-р $NaHSO_3$ уд. в. 1,36—1,41, содержащий (в *г/л*): $NaHSO_3$ 420—490, H_2SO_3 5—7. Этот р-р обрабатывают твердым Na_2CO_3 при 50° до прекращения выделения CO_2, а затем выливают в форму, где он затвердевает. Полученный продукт, т. пл. 42°, содержит (в %): Na_2SO_3 52,6, Na_2SO_4 2,3, H_2O 44,1 и не содержит Na_2CO_3. Г. Рабинович

51763 П. Процесс производства двуокиси углерода, сульфата натрия и карбоната кальция. Мурад (Process for the production of carbon dioxide, sodium sulphate and calcium carbonate. Mourad J. N.), Англ. пат. 722069, 19.01.55

Сухую смесь $NaHCO_3$ и $CaSO_4$ помещают в закрытый сосуд и прибавляют H_2O для инициирования р-ции и получения жидкой или полужидкой смеси, удобной для перемешивания. Когда выделение CO_2 уменьшится, повышают т-ру до 80°. Затем содержимое реактора выгружают, $CaCO_3$ отстаивают и перерабатывают, а из р-ра выкристаллизовывают сульфат Na. В. Шацкий

51764 П. Способ удаления воды из концентрированного раствора нитрата кальция. Акен (Verfahren zum Austreiben von Wasser aus einer konzentrierten Calciumnitratlösung. Aken Johannes Stephanus Antonius Joseph Maria van) [Der Niederländische Staat vertreten durch: De Directie van de Staatsmijnen in Limburg]. Пат. ФРГ 941789, 19.04.56

Гранулированный безводн. (или с малым содержанием воды) $Ca(NO_3)_2$ (I) получают нагреванием конц. р-ра I, полученного обычным способом, под давлением, повышенным настолько, что р-р не кипит. Затем давление резко снижают, образовавшуюся при этом кашицу (в результате испарения воды) смешивают с уже обезвоженным I, получая продукт, содержащий $\leqslant$10% воды, который затем окончательно высушивают. Пример. В испаритель помещают р-р I, содержащий 45% воды, и упаривают его до содержания воды 25,5%. Полученный конц. р-р при давл. 19 *ата* нагревают до ~260° и затем сбрасывают давление до ~1 *ата*. Содержание воды в р-ре при этом падает до 14,7%. 100 *кг* полученной кашицы смешивают со 110 *кг* сухого продукта, содержащего 1,5% воды; получают смесь с влажностью 7,8%, которую сушат в барабане при ~230°. Сухой продукт (197 *кг*, 1,5% влажность) после охлаждения разделяют на ситах. Получают 30 *кг* продукта с величиной гранул $\leqslant$3 *мм*, 97 *кг* — с величиной гранул 3—4 *мм* и 70 *кг* — с величиной гранул > 4 *мм*. Тонкие и грубые фракции вместе с 10 *кг* средней фракции после смешения возвращают в процесс для добавления к кашице. Выход средней фракции I 87 *кг*. И. Елинек

51765 П. Способ получения хлоритов щелочных металлов. Ямамото, Фукусима, Накамура (亜鹽素酸アルカリの製造方法. 山本外男, 福島登司男, 中村光良) [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся] Япон, пат. 7576, 18.11. 54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6758 (англ.)]

Р-р, содержащий 3% NaOH и 0,3% гемицеллюлозы, обрабатывали 4,09 *г* ClO_2-газа, разбавленного воздухом до 5% конц-ии; получали продукт, содержащий 5,15 *г* $NaClO_2$ и 0,2 *г* NaCl; выход 94%, считая на ClO_2. В качестве восстановителя для этой р-ции может служить остаток от гидролиза клейковины HCl-к-той в произ-ве глутаминовой к-ты. Г. Рабинович

51766 П. Тиосульфат аммония. Фарр, Рухов (Ammonium thiosulfate. Farr Henry V., Ruhoff John R.) [Mallinckrodt Chemical Works.]. Канад. пат. 508817, 4.01.55

Для предохранения от разложения безводного $(NH_4)_2S_2O_3$ его помещают в контейнер со сжатым NH_3, поступающим из внешнего источника. В. Матвеев

51767 П. Новые соли меди и методы их получения. (Nouveaux sels de cuivre et leur procédé de préparation) [Société des usines chimiques Rhône-Poulenc]. Франц. пат. 1109259, 24.01.56

Предлагаемый метод получения Cu-солей галоидосодержащей бензойной к-ты состоит в проведении р-ции обменного разложения в водн. среде между растворимой солью щел. металла и галоидосодержащей бензойной к-ты и растворимой солью Cu (напр., $CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Приведены рецептуры получения *p*-хлорбензоата меди и дихлор-2,4 бензоата меди. Обе соли отделяют фильтрацией в виде осадка. Л. Михайловский

51768 П. Усовершенствование способов гидратации цианамида кальция (Perfectionnement aux procédés d'hydratation de la cyanamide de chaux) [Soc. des Produits Azotês]. Франц. пат. 1083446, 10.01.55 [Chimie et industrie, 1956, 75, № 1, 93 (франц.)]

Усовершенствование состоит в объединении операции гидратации $CaCN_2$ с операцией разделения на сите 300—350 меш. (путем пневматич. сепарации воздухом) недостаточно полно гидратированных смесей, полученных в 1-й операции. Я. Кантор

51769 П. Флотационный способ обогащения руд, содержащих цинковую обманку. Зибель (Verfahren zur Aufbereitung von zinkblendehaltigen Erzen nach dem Schaumschwimmverfahren. Siebel Joseph) [Erz- u. Kohle-Flotation G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 938242, 26.01.56

При селективной флотации свинцово-цинковых руд для ускорения активирования ZnS, помимо $CuSO_4$, добавляют к пульпе альдегиды (формальдегид, хлоральгидрат, фурфурол), водорастворимые соли $Se(SeO_3)$, $BaCl_2$, $Fe_2(SO_4)_3$, сульфиды (Na_2S) и окислители ($(NH_4)_2S_2O_8$) отдельно или в сочетании друг с другом. Напр., при употреблении на 1 *т* руды 275 *г* $CuSO_4$ и 250 *г* хлоральгидрата или 275 *г* $CuSO_4$ и 50 *г* SeO_2 достигают такого же извлечения, как при 550 *г* $CuSO_4$ без добавок. Помимо перечисленных реагентов, в пульпу вводят метилксантат калия, сапинол и в качестве депрессора—двойные бисульфитные соли. М. Александрова

51770 П. Способ извлечения стронция из барита. Накаи (重晶石中に含まるストロンチウム分を抽出する方法. 半井茂明), Японск. пат. 8003, 7.12.54 [Chem. Abstrcs, 1956, **50**, 12, 8980 (англ.)]

Отделенный от гранита флотацией барит, содержащий 0,6% Sr, смешанный с 4% SiO_2 и 30% бездымного угля, нагревали 2 часа при 800—1000° и 3 часа при 1200° для восстановления $BaSO_4$ в BaS. Материал обработали теплой водой для выщелачивания $Ba(HS)_2$; получили остаток, содержащий 1,8—2,3% $SrSO_4$; этот остаток нагревали в вертикальной печи при 800—1000° с воздухом; получили полупродукт, содержащий 4,5—5,1% $SrSO_4$. Полупродукт нейтрализовали HCl (к-та) и отфильтровали р-р $BaCl_2$ и $SrCl_2$. Р-р концентрировали для отделения $BaCl_2$ кристаллизацией, затем экстрагировали спиртом с образованием спирт. р-ра $SrCl_2$. Г. Рабинович

51771 П. Способ получения боргидридов щелочных металлов. Виттиг, Хорнбергер (Verfahren zur Herstellung von Alkali-bor-hydrid. Wittig Georg, Hornberger Paul) [Heyl & Co. Chemisch-Pharmaseutische Fabrik]. Пат. ФРГ 944546, 21.06.56

Боргалогениды (преимущественно BF_3) или их эфираты подвергают обменному разложению с гидридом щел. металла в среде эфира при повышенной т-ре в автоклаве. Пример: эфирную суспензию из 0,63 моля порошкообразного LiH тесно смешивают с 0,05 моля эфирата BF_3, разб. таким же объемом безводн. эфира. Смесь нагревают в автоклаве при 125° 24 часа, обрабатывают эфиром, отфильтровывают остаток LiH и при охлаждении р-ра выделяют бесцветные кристаллич. иглы $Li[BH_4](C_2H_5)_2O$; выход 85—90%. Кристаллизационный эфир удаляют при высушивании в вакууме при 70—80°. М. Александрова

51772 П. Обработка щелочных алюминатных растворов (Treating caustic aluminate liquors) [Kaiser Aluminium & Chemical Corp.]. Австрал. пат. 163682, 14.07.55

Щелочные алюминатные р-ры, содержащие органич. соединения, препятствующие осаждению перешедших в р-р нерастворимых остатков алюминиевых руд, подвергают конц-ии, при этом органич. соединения осаждаются в виде шлама, который затем отделяют от жидкости. В. Матвеев

51773 П. Способ абсорбции четырехфтористого кремния. Глосс, Гросс (Verfahren zur Absorption von Siliciumtetrafluorid. Gloss Gunter H., Gross John H.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 947791, 23.08.56

Газы, выделяющиеся при разложении природного фосфата (ПФ) к-той (напр. при получении H_3PO_4, суперфосфатов и т. д.) и содержащие SiF_4 и частицы пыли ПФ, промывают водн. р-ром NH_3 (для уменьшения растворимости пыли ПФ); полученный р-р должен иметь pH-3,5÷5,5 (4,5); т-ру р-ра поддерживают в пределах от т-ры замерзания до 40° (5—25°); шлам, содержащий пыль ПФ и SiO_2, может находиться в р-ре $\leqslant$ 8 час. Этот шлам отделяют от р-ра фильтрованием или другим способом, а р-р, содержащий незначительное кол-во P_2O_5, перерабатывают в NH_4F или другие фториды или кремнефториды. Е. Бруцкус

51774 П. Сложные материалы с высокой термостойкостью и стойкие к окислению (Compound materials with high heat and oxidation resistance) [Metro-Cutantit, Ltd]. Англ. пат. 719852, 8.12.54

Материал состоит из смешанных карбидов, основным компонентом которых является TiC, находящийся в смеси с одним или несколькими другими карбидами, обладающими такой же высокой т-рой плавления. Карбидная составная часть составляет 40—60%; остальное кол-во приходится на связующее, в качестве которого служат Ni-Cr- или Co-Cr-сплавы, стойкие к окислению и жаростойкие при т-рах, близких к т-ре плавления. Карбидная фаза, состоящая из 50% TiC, может также содержать карбиды V, Zr и Cr и до 20% карбидов Mo, W, Nb, Ta и Hf. Примеры. Смесь равных частей карбидов V и Ti импрегнировалась Co-Cr-сплавом, содержащим растворенные карбиды Ti и V, или смесь карбидов Ti и Cr импрегнировалась Ni-Cr-сплавом, содержащим растворенные карбиды Ti и Cr, или смесь TiC импрегнировалась Ni-Cr-сплавом. М. Голомбик

51775 П. Усовершенствование способа хлорирования титановых руд. Исицука (チタニウム含有物の鹽素化法の改良.石塚博), Японск. пат. 1869, 22.3.55 [Chem. Abstrs, 1957, **51**, № 3, 2242 (англ.)]

Через брикеты руды (3,9 *т*), содержащие (в %): TiO_2 55,6, C 25,3, FeO 7,2, SiO_2 44, MgO 3,5 и Al_2O_3 3.2 и помещенные в печь пропускали при 700° в течение 24 час. 5,2 *т* Cl_2; образовавшийся $TiCl_4$ конденсировали. Остаток в печи, содержавший $CaCl_2$ и $MgCl_2$, обработали в течение 2 час. воздухом для выделения Cl_2. Всего получили 3,8 *т* $TiCl_4$ и 1,2 *т* золы. Без обработки воздухом выходы $TiCl_4$ и золы составляли соответственно 3,4 и 1,7 *т*. Г. Рабинович

51776 П. Очистка германия (Purification of germanium) [Marconi's Wireless Telegraph Co. Ltd]. Австрал. пат. 163707, 14.07.55

Металлический Ge получают восстановлением водородом GeO_2 при нагревании; затем Ge охлаждают с определенной скоростью в теплопроводном тигле. Последний сделан такой формы, чтобы получить слиток каплеобразной формы. Тигель устанавливается так, чтобы в контакте со стенками печи (или около стенок) находилась лишь удлиненная сторона каплеобразного слитка. В. Матвеев

51777 П. Способ обогащения карбонатных, окисных или окисленных сульфидных руд или других минералов с помощью пенной флотации. Зибель (Verfahren zur Aufbereitung karbonatischer, oxydischer oder oxydierter sulfidischer Erze oder anderer Mineralien nach dem Schaumschwimmverfahren. Siebel Joseph) [Erz- u. Kohle-Flotation G. m. b. H]. Пат. ФРГ 938243, 26.01.56

Способ отличается тем, что для сульфидирования руд, напр. свинцовых, наряду с сульфидами щел. металлов или щелочами применяют тиоацетамид, тиоформамид, тиомочевину. Дозировку щел. средств производят так, чтобы не превышалось крит. значение pH. М. Александрова

51778 П. Способ получения хлорангидрида сульфаминовой кислоты. Граф (Verfahren zur Herstellung von Sulfaminsäurechlorid. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 937645, 12.01.56

К хлорангидриду N-карбонилсульфаминовой к-ты $OCNSO_2Cl$ (I), полученному по пат. (РЖХим, 1956, 62766), при сильном охлаждении (от —80 до 0°) и перемешивании приливают по каплям эквимол. кол-во воды или в-в, содержащих воду, напр. конц. HCl, или $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, причем образуются $H_2N \cdot SO_2Cl$ (II) и CO_2. Можно также растворить I в C_6H_6, ксилоле, CCl_4 или циклогексане, а воду разбавить ацетоном, диоксаном или эфиром и проводить р-цию при 0°— 40°; в р-р I в C_6H_6 или другом р-рителе пропускать определенное кол-во воздуха с известной влажностью или пропускать смесь паров воды и р-рителя. Для выделения II р-ритель отгоняют при пониженном давлении. В случае необходимости II можно дистиллировать под высоким вакуумом. II является промежуточным продуктом для получения фармацевтич. продуктов, вспомогательных материалов для текстиля и пестицидов. Пример: к 141,5 вес. ч. I в течение 30 мин. добав-

ляют 27,7 ч. 35%-ной HCl, поддерживая вначале т-ру —60° и допуская ее повышение до 30° в конце р-ции. При этом отщепляется CO_2, выделяется HCl и получается плав, затвердевающий при охлаждении. При дистилляции его при 100—105° и давл. 1 *мм* рт. ст. отгоняется 95 вес. ч. II (т. пл. 40—41°).

Г. Рабинович

51779 П. Метод приготовления водорастворимых комплексов хрома. Бильже, Тассель (Procédé de préparation de complexes de chrome solubles dans l'eau. Bilger Xavier, Tassel Edmond) [Compagnie française des matières colorantes]. Франц. пат. 1110459, 13.02.56

Получение комплексных солей хрома (I) производят взаимодействием хроматов щел. металлов, карбоновой к-ты (содержащей >3 атомов C) и HCl (газ) в среде низших спиртов (этилового, изопропилового). Пример. В эмалированном чугунном реакторе смешивают (в вес. ч.): $Na_2Cr_2O_7$ 680 и 85%-ного C_2H_5OH 1600, далее пропускают HCl (газ) 280 (р-р окрашивается в зеленый цвет), затем добавляют стеариновой к-ты 560 и нагревают при 70° до полной растворимости в воде. Полученный р-р I отфильтровывают.

Л. Михайловский

51780 П. Способ получения чистого селена. Вальден, Эденвалль (Sätt att framställa raffinerat selen. Walldén S. J., Edenwall I. A. O. [Bolidens Gruv AB]. Швед. пат. 153085, 17.01.56

Из водн. р-ра соединений Se примеси удаляют адсорбирующими осадками, полученными в р-ре; из фильтрата получают чистые соединения Se. Способ может быть выполнен введением реагентов, вызывающих образование осадка немедленно или после изменения кислотности р-ра. Для получения осадков применяют соединения, образующие гидроокиси Fe, Al, Ni, Co, Mg, Mn, или силикаты, образующие осадок SiO_2. Для очистки от соединений Te р-р должен иметь pH ~4—7 (лучше 5,5—6,0). Исходные щел. р-ры нейтрализуют HCl, H_2SO_4 или SeO_2. В случае введения в р-р соединения Fe его добавляют перед нейтр-цией. Пример: к 8 *л* водн. щел. р-ра Na_2SeO_4 или Na_2SeO_3, содержащего 56 *г/л* Se, добавляют 37 *г* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и нейтрализуют 1,35 *л* р-ра SeO_2, содержащего 240 *г/л* Se. Se осаждают из фильтрата действием SO_2; полученный продукт содержит (в %): Te <0,001; Sb <0,0005; Bi <0,0002; Pb <0,0005.

К. Герцфельд

51781 П. Водные растворы, содержащие комплексный ион марганца, и получение из них соединений марганца. Дин (Aqueous solutions containing manganese in a complex ion and to manganese compounds made from them. Dean Reginald S.). Канад. пат. 507478, 23.11.54

Новое комплексное кристаллич. соединение $Mn_2O \cdot [(NH_4)_3X_4]_2$, где X — анион одноосновной к-ты (напр., HCl, карбоновой или карбаминовой к-т), получают, экстрагируя Mn из его соединений (напр., металлич. Mn, MnO) водн. р-ром NH_3 (или водн. NH_3-р-ром, содержащим Mn в виде аниона) с NH_4-солью к-ты HX. Указанный р-р должен содержать избыток в 50 *г/л* NH_3, а кол-во HX не больше — стехиометрич. кол-ва Mn. Приведена треугольная диаграмма для расчета условий равновесия в р-ре.

В. Матвеев

51782 П. Способ и аппарат для восстановления железа. Кит, Уобк (Förfarande och apparat för reduktion av järnoxid. Keith P. C., Woebcke H. N.) [Hydrocarbon Research. Inc.]. Швед. пат. 150261, 14.06.55

Тонкоизмельченные окислы Fe псевдоожижают водяным газом при давл. 14—42 *кг/см²* и 370—540°, причем водяной газ имеет средний мол. в $\leqslant$7,5 и содержит при 370°$\leqslant$0,5 об.% водяного пара и при 540° $\leqslant$3%.

К. Герцфельд

51783 П. Метод восстановления руд и соединений. Шир, Корман (Process of reducing ores and compounds. Sheer Charles, Korman Samuel). Пат. США 2735016, 14.02.56

Патентуется процесс и система для разделения элементов из огнеупорных хим. соединений. Создают дугу высокой интенсивности между анодом из этих соединений (в виде карбидов) и угольным катодом, чтобы получить почти 100%-ную ионизацию в форме обильного потока ионов (И); поток И пропускают через пару трубчатых концентрич. электродов для придания дополнительной энергии, значительно большей начальной энергии И, предотвращая при этом отклонение потока созданием магнитного поля в направлении движения И. Затем поток И проходит через перекрестные электрич. и магнитное поля, чтобы разделить различные И на различные пути. Разделенные И собираются в приемниках, находящихся под отрицательным потенциалом, в которых И нейтрализуются, и элементы осаждаются в элементарной форме.

В. Шацкий

См. также: Состав повар. соли из морской воды 51103. Гигроскопические точки солей 51795

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

51784 П. Светящиеся составы для покрытий (Fluorescent coating compositions) [British Thonson-Houston Co., Ltd]. Англ. пат. 733318, 6.07.55

Светящийся состав представляет собой суспензию люминесцентного материала (ЛМ) в эфироцеллюлозном лаке, содержащем несмешивающиеся с водой р-рители и добавку 0,1—0,7 вес.% (в расчете на ЛМ) мелкодисперсной H_3BO_3. Последняя применяется в момент образования ее при гидролизе небольшим кол-вом воды гликоль-, фенил- или алкил- (бутил-, этил-, метил-)-боратов. Гидролиз проводится в присутствии р-рителя — целлозольва, смешивающегося как с водой, так и с лаковыми р-рителями. В качестве ЛМ применяют галофосфатный ЛМ и смеси вольфрамата Mg и силиката Ca, активированные Pb и Mn. Лак готовится на нитро-, ацетил-, этил-, бутират- или ацетобутиратцеллюлозе с р-рителями: сольвент-нафтой и бутилацетатом, амилацетатом, нитропропаном, метилэтилкетоном и толуолом в смеси со спиртом.

В. Матвеев

51785 П. Люминесцентный экран. Крёгер, Бомгард (Luminiscensskärm. Kröger F. A., Boomgaard J. van den) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Швед. пат. 149984, 10.05.55

Люминесцентное в-во (ЛВ) экрана состоит из кристаллич. продуктов р-ции, активированных Ce и Mn, и содержащих Al, O, P и Ca или Sr; последние содержатся в таких отношениях, что ЛВ имеет структуру β-ортофосфата Ca. Состав ЛВ может быть выражен на треугольной диаграмме тройной системы (CaO + + SrO) — P_2O_5— Al_2O_3 точкой, лежащей в пределах области смешанных кристаллов, ограниченной четырехугольником ABCD, в котором вершины углов соответствуют мол. отношениям компонентов: *A* 3 : 1 : 0; *B* 40 : 13 : 7; *C* 86 : 36 : 21; *D* 96 : 42 : 10.

К. Герцфельд

51786 П. Люминесцентные вещества. Робертс (Fluorescent agents. Roberts Stiles M.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2723288, 8.11.55

Патентуются флуоресцирующие в-ва (и их соли) общей ф-лы:

$$\left[(ROH)_2N-C_6H_4-CONH-C_6H_3(SO_3H)-CH_2=\right]_n ,$$

где R — алкилен с 2—4 атомами C, $n = 0$—4. Ю. Голынец

51787 П. Способ получения люминесцентных покрытий в электрических разрядных трубках. Хегедюш, Сигети, Хорват (Verfahren zur Herstellung eines fluoreszierenden Überzuges in elektrischen Entladungsröhren. Hegedus Andreas, Szigeti György, Horvath Antal) (Egyesült Izzolámpa és Villamossági Résuvémytársaság). Австр. пат. 183480, 10.10.55 [Chem. Abstrs., 1955, 49, № 22, 15504 (англ.)]

При изготовлении люминесцентных ламп и катоднолучевых трубок перед, во время или после нанесения люминесцентного в-ва применяется аэрозоль, содержащий кремнийорганич. соединения. Таким образом, образующееся покрытие содержит, кроме люминесцентного в-ва, SiO_2 в форме частиц величиной ~ 1μ. Покрытие далее обрабатывают соединениями, содержащими спирт. группу (лучше C_2H_5OH). Н. Ширяева

51788 П. Метод образования тонких слоев вещества на кривых поверхностях, например на стенках телевизионных трубок. Каэн (Method for forming thin layers of a substance on curved walls, for instance on the walls of television tubes. Cahen Roger Raymond) [Soc. «La Radio-Industrie]». Пат. США 2691612, 12.10.54

Для образования на вогнутой стороне кривой поверхности тонкого слоя в-ва, покрытого защитным листом (Л), получают тонкий слой этого в-ва на одной стороне Л из деформируемого материала и накладывают этот Л на вогнутую поверхность стороной с нанесенным слоем. В. Шацкий

ПРОИЗВОДСТВО КАТАЛИЗАТОРОВ И СОРБЕНТОВ

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

51789. Применение отходов кожи с целью получения активного угля для обесцвечивания. Кокеч, Хореску (Utilizarea deşeurilor de piele în scopul obţinerii cărbunelui activ pentru decolorare. Cocheci V., Horescu I.), Ind. usoara, 1956, 3, № 5, 179—182 (рум.; рез. русск., нем.)

Приведены результаты опытов по получению активированного угля (АУ) сухой перегонкой отходов кожи. Показано, что выход АУ снижается от 55,5% до 42,5% при повышении т-ры дистилляции от 300 до 600°; при этом выход конденсата и газов растет соответственно от 31 и 13,5% до 36 и 21,5%. С повышением т-ры дистилляции растет отношение между смолой и аммиачными водами в конденсате. В конденсате присутствуют: свободный NH_3, $(NH_4)_2CO_3$, NH_4CNS, пирролы и фенолы. Для активации к АУ прибавлялись K_2CO_3 12,5% и вода (0,4 от веса АУ) до образования пасты, подвергавшейся в дальнейшем действию высокой т-ры. Оптимальные условия активации АУ: т-ра при первичной активации 850—900°, продолжительность 7—8 час.; при вторичной активации т-ра 850—900°, продолжительность 6—8 час. Промывка АУ проводилась 2 н. HCl и дистилл. водой. Характеристика продукта: зольность 4,2%, CN^-, SO_4^{2-}, тяжелые металлы отсутствуют, Ca^{+2}, Cl^-— следы. Исследована обесцвечивающая способность полученного АУ. Библ 9 назв. Г. Маркус

51790 П. Алюмосиликатный катализатор (Silicaalumina catalyst) [Standard Oil Development Co.]. Австрал. пат. 159118, 14.10.54

Катализатор крекинга углеводородов, содержащий 20—60 вес.% Al_2O_3 и 80—40 вес.% SiO_2, получают механич. смешением гидрогеля SiO_2 (содержание SiO_2 3—20 вес.%) и гидрозоля Al_2O_3 (содержание Al_2O_3 2—6 вес.%). Смешение продолжают до превращения SiO_2-гидрогеля в гидрозоль. Затем сушат смесь при т-ре > 120°. Ю. Голынец

51791 П. Процесс и реактор для окисления олефинов (Process and reactor for the oxidation of olefins) [Chempatents, Inc.]. Англ. пат. 721412, 5.01.55

Катализатор для получения окисей олефинов состоит из Ag или Ag + Ag_2O на прокаленных Al_2O_3, MgO, ZrO_2, корунде или муллите. Предпочтительно, чтобы катализатор был в виде шариков с шероховатой поверхностью. Диаметр шарика 3,2 *мм*. Ag осаждают (в виде шлама) на носитель при взаимодействии NaOH и $AgNO_3$. Продукт обжигают при 400°. Перед обжигом можно ввести промоторы: соли или окислы Ba, Ca, Sr, Li, напр. Ba-лактат. Ю. Голынец

51792 П. Платиновый катализатор (Platinum catalyst) [Universal Oil Products. Co.]. Австрал. пат. 161096, 24.02.55

Катализатор для риформинга, содержащий 0,01—2% Pt на пористом носителе, состоящий из окисла Al, Zr, Th, Zn, Si и Mg, приготовляют пропитыванием носителя р-ром Pt с N-содержащим основанием (растворимым в р-ре Pt-соединения), остающимся в р-ре в процессе пропитки; после пропитки носитель нагревают до т-ры >200°. Б. Застенкер

51793 П. Адсорбент или составы для катализатора, содержащие основной фосфат кальция (Absorbent or catalytic compositions containing basic calcium phosphate) [Baugh & Sons Co.]. Англ. пат. 722863, 2.02.55

Для получения адсорбента, пригодного в частности для очистки сока сахарного тростника, формуют пластичную смесь фосфата Ca (основность которого ⩾ основности гидроксилапатита), глины (отбеливающей глины — аттапульгита), измельченного активированного угля и воды и нагревают массу в отсутствие воздуха при т-ре ниже т-ры стеклования до затвердевания. В смесь можно добавлять крахмал или другое обугливающееся органич. в-во. Фосфат Ca можно получать при приготовлении смеси, добавляя фосфат к суспензии извести, глины и воды. Е. Бруцкус

См. также: Приготовление и свойства катализаторов 50799. Получение металлич. циркония и гафния восстановлением их фторидов в бомбе 50970. Очистка плутония с помощью катионообменника 50971. Природные алюмосиликаты 50808. Катализаторы 50809

УДОБРЕНИЯ

Редактор *И. Л. Гофман*

51794. Методика определения потерь аммиачного азота при сплавлении аммиачной селитры с другими компонентами. Кильман Я. И., Клевке В. А., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 333—336

Для определения потерь N 50—100 *г* NH_4NO_3 нагревают до плавления в стеклянном реакторе с мешалкой, находящемся в термостате и соединенном с обратным холодильником. В расплав при перемешивании в те-

чение 4—5 мин. вводят небольшими порциями тонкоизмельченный $CaCO_3$ (или другое в-во) и перемешивают еще 10 мин. Продукты р-ции, выделяющиеся в результате разложения $(NH_4)_2CO_3$, просасывают с помощью водоструйного насоса через склянки с титрованным р-ром H_2SO_4 и определяют уловленный NH_3.

Г. Рабинович

51796. Об определении гигроскопических точек солей. Людковская М. А., Кильман Я. И., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1954, вып. 4, 178—184

Разработан метод определения гигроскопич. точек солей и, в частности, удобрений, основанный на автоматически непрерывном фиксировании изменения веса образца, исключающем необходимость периодич. взвешиваний его на воздухе. Описана установка автоматич. регистрирующих весов. Образец соли размером частиц 1—2 *мм* на стеклянной чашечке помещают на уравновешенные весы в эксикатор. Дно эксикатора заливают насыщ. р-ром соответствующей соли или H_2SO_4 или чистой водой для создания заданной упругости водяных паров. Для получения упругости пара, равной нулю, используют P_2O_5. Эксикатор герметично закрывается крышкой и включаются фотоэлектрич. и регистрирующие устройства. Весы арретируют и на ленте гальванометра фиксируется изменение веса во времени. Если исследуют скорости обратного процесса после замены эксикатора, весы не уравновешивают и запись на ленте идет в обратном направлении. Скорость изменения веса определяется тангенсом угла наклона прямой и выражается в *мг/час*. Приведены результаты определения гигроскопич. точек NH_4NO_3 и других N-содержащих солей. К. Карчевская

51797. Производство сульфата аммония для Австралии. — (Sulphate of ammonia for Australia.—), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 12, 419—420 (англ.)

Описан з-д в Рисдоне (о. Тасмания), получающий контактную H_2SO_4 обжигом Zn-концентратов во взвешенном состоянии, NH_3 из электролитич. H_2 под давл. 361 *ат* и $(NH_4)_2SO_4$ (55000 *т/год*). Г. Рабинович

51797. Мочевино-формальдегидные удобрения. Растворимость уреаформа и нитрификация. Кларк, Йи, Гадди, Лундстром (Solubility relationships and nitrification characteristics of urea-form. Clark K. G., Yee J. Y., Gaddy V. L., Lundstrom F. O.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 2, 135—140 (англ.)

Исследованы 35 продуктов конденсации мочевины (М) с формальдегидом (Ф), различных по составу и способу получения, и определена зависимость растворимости и нитрификации в почве от мол. отношения М : Ф в пределах 0,75—1,4. Продукты можно применять в качестве удобрений при отношении М : Ф>1, но повышение этого отношения не является необходимым для улучшения растворимости и нитрификации продуктов в почве. Г. Рабинович

51798. Водорастворимая фосфорная кислота в удобрениях. Арчер, Томас (Water-soluble phosphorus in fertilizer. Archer J. R., Thomas R. P.), J. Agric. and Food Chem., 1956, 4, № 7, 608—613 (англ.)

Приведены данные относительного содержания водорастворимой P_2O_5 (I) в 250 образцах удобрений различного состава, отобранных в разное время с разных з-дов. Значительные колебания результатов показывают, что на содержание I могут влиять многие факторы при произ-ве удобрений. Так как обычно в произ-ве содержание I не контролируется, то невозможно установить какой фактор является наиболее важным. Можно только указать некоторые общие положения: любая добавка к суперфосфату (за исключением H_2SO_4 и буры) снижают содержание I. Высокая влажность смешанных удобрений обычно снижает содержание I, за исключением случая применения предварительно аммонизированного суперфосфата. При быстрой сушке и охлаждении содержание I обычно не изменяется. Удобрения можно получать почти с любой желательной степенью растворимости в воде. Агрономич. опыты показывают, что для развития растений достаточная степень растворимости в воде ≈50% и что большее содержание I способствует только первоначальному росту, но не увеличивает урожай. Е. Бруцкус

51799. Производство обесфторенных кальциевых фосфатов в свете новых работ над системой CaO — P_2O_5 — SiO_2. Берак (Produkcja termofosfatów wapniowych odfluorowanych w świetle nowych prac nad układem CaO — P_2O_5 — SiO_2. Berak J.), Przem. chem., 1956, **12**, № 9, 478—484 (польск.)

С целью усовершенствования произ-ва обесфторенных фосфатов — Ca (ОФ) проведен ряд работ по уточнению состояния тройной системы CaO — P_2O_5 — SiO_2. Изучено поле первичной кристаллизации $2CaO \cdot SiO_2$, граничащее с полями кристаллизации $3CaO \cdot P_2O_5$, $CaO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot 2SiO_2$; уточнены температурные области существования двух тройных соединений: силикокарнотита (СК) — $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ (29,4% P_2O_5) и нагельшмитита — $7CaO \cdot P_2O_5 \cdot 2SiO_2$ (21,7% P_2O_5), из которых 1-й обнаружен в фосфорсодержащем томасовском, а 2-й в мартеновском шлаке. Образование СК происходит с увеличением объема, вследствие чего образцы рассыпаются в порошок. Кроме того, СК полностью растворим в 2%-ном р-ре лимонной к-ты и его присутствие в ОФ является крайне желательным для использования последнего. Приведено 5 разрезов участков тройной системы: $2CaO \cdot SiO_2$—$3CaO \cdot P_2O_5$, $3CaO \cdot P_2O_5$— SiO_2, 10%P_2O_5, 25%P_2O_5 и 35% P_2O_5. На основе полученных результатов даются рекомендации оптимальных условий ведения технологич. процесса обесфторивания природных фосфатов при произ-ве удобрений. С. Глебов

51800. Об агрономическом значении фосфоритной муки. Чернавин А. С. В сб.: Вопр. геол. агрон. руд. М., АН СССР, 1956, 35—40

Приведены результаты полевых опытов, доказавших высокую эффективность фосфоритной муки (ФМ) и возможность ее применения в самых разнообразных районах СССР, на различных почвах и под различные с.-х. культуры, особенно в районах достаточного увлажнения нечерноземной полосы, а также в зоне свеклосеяния. ФМ может стать дешевым местным удобрением. Ее недостаток — трудная растворимость и неспособность снабжать растения фосфором в начальный период роста — исправляется при сочетании ФМ с небольшой дозой суперфосфата, вносимого в рядки вместе с семенами или в гнезда, в лунки при посадке различных с.-х. культур. Е. Бруцкус

51801. Местное калийное сырье для сельского хозяйства. Литынский (Krajowe surowce jako źródło potasu dla rolnictwa. Litynski T.), Przem. chem., 1956, 12, № 5, 276—280 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведена характеристика имеющегося в Польше сырья K: филиповицких туфов, цементной пыли из электрофильтров, K-солей из Клодавы, глауконитовых зеленых песков и мелассы. Указаны возможности переработки этого сырья в K_2SO_4 и применения в необработанном виде в пром-сти и с. х. Важнейшим сырьем является цементная пыль; содержание K в ней можно повысить, добавляя туфы к сырью, поступающему во вращающиеся цементные печи. Библ. 29 назв. Г. Р.

51802. Усовершенствованные способы добавления инсектицидов к удобрениям. Смит (Improved methods for adding insecticides to fertilizers. Smith Victor), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 6, 49, 51, 127—128 (англ.)

Выработка в США смешанных удобрений с добавкой инсектицидов (почти исключительно хлорпроизводных для борьбы с насекомыми, обитающими в почве) непрерывно возрастает и составляет >1,3% всей продукции смешанных удобрений. Описано оборудование для равномерного распределения твердых и жидких инсектицидов в твердых и жидких удобрениях. Указаны преимущества применения смесей удобрений с инсектицидами. Е. Бруцкус

51803. **Новый взгляд на применение молибдена.**— (A fresh look at molybdenum usage.—), Farm Chemicals, 1955, 118, № 8, 45—49 (англ.)

Освещены следующие вопросы: необходимость Mo для питания растений и симптомы отсутствия Mo в почве. Способы произ-ва удобрений, содержащих молибдаты Na или NH_4 или Mo_2O (смешение; обрызгивание суперфосфата р-ром молибдата; получение суперфосфата разложением природного фосфата H_2SO_4, содержащей Mo-соединения). Возможность замены извести молибденом. Токсичность для скота больших доз Mo в почве и устранение этой токсичности при применении $CuSO_4$. Способы применения Mo: внесение в почву с удобрениями, протравливание семян, опыление с самолетов. Г. Рабинович

51804 П. **Способ получения гранулированной неслеживающейся смеси сульфата и нитрата аммония** (Procédé de préparation d'un mélange granulé et ne s'agglomérant pas de sulfate d'ammonium et de nitrate d'ammonium) (Ruhrchemie A.-G.). Франц. пат. 1108973, 19.01.56

Слабокислую смесь $(NH_4)_2SO_4$ и NH_4NO_3 (свободная кислотность <0,1%), содержащую Fe-соль, в частности Fe-сульфат (в кол-ве 0,4—0,5% Fe_2O_3), обрабатывают во время или после гранулирования NH_3 (газом) в таком кол-ве, чтобы гидроокись и/или/окись Fe осадилась только на поверхности гранул (~1/5 всей Fe_2O_3). Можно также к указанной смеси солей добавить в-ва, способствующие затвердеванию гранул, напр. Al_2O_3, SiO_2 или легко разлагающийся силикат; добавить к NH_3 немного водяного пара; горячий гранулированный продукт обработать водяным паром, а затем охладить на решетке, через которую подают холодные газы, содержащие NH_3. Г. Рабинович

51805 П. **Получение нитрата аммония с различной кажущейся плотностью.** Сояма, Симобэ (各種見掛比重の硝酸アンモニウム製造法. 曾山武, 下部房太郎) [旭化成工業株式會社, Асахи касэй когё кабусики кайся]. Японск. пат. 1873, 22.03.55 [Chem. Abstrs, 1957, 51, № 3, 2240 (англ.)]

68%-ный водн. р-р NH_4NO_3 выпаривают под вакуумом до насыщения при т-ре 80—100°, нагревают на 5° выше т-ры насыщения и подают в кристаллизатор, где охлаждают при перемешивании до 50—60°. Полученный продукт пропускают через сито и циклон; он содержит <0,1% влаги и имеет кажущуюся плотность 0,95—1,05. Аналогично, при применении р-ра, насыщ. при 100—130°, получают продукт с кажущейся плотностью 0,7—0,95. Патентуется также аппаратура для осуществления процесса. Г. Рабинович

51806 П. **Способ получения компонентов, содержащих калий, из калийных минералов.** Данси (Verfahren zur Gewinnung der kaliumhaltigen Bestandteile aus kaliumhaltigen Mineralien. Dancy William B.) [International Minerals & Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 945756, 19.07.56

Для получения K-содержащих компонентов (I) из минералов (M), в состав которых входят K и сульфат, из M и насыщ. NaCl- и KCl-р-ра приготовляют смесь, содержащую 25—65% твердых в-в, затем выдерживают эту смесь в течение времени, достаточного для практически полного образования глазерита (II) (≥10 мин.), после чего смесь, содержащую II, направляют в аппаратуру для выделения I. В первоначальную смесь можно добавлять II в качестве затравки (1—10 *кг* I на 500 *кг* M). В качестве M применяют, напр., сильвинит (III), содержащий двойные соли сульфата Mg; водн. р-р практически насыщен III. В. Шацкий

51807 П. **Способ уменьшения слеживаемости сульфата калия или аммония или их смесей, содержащих главным образом один или оба этих сульфата.** Кирс (Verfahren zur Verminderung der Tendenz des Zusammenbackens von Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat und Mischungen, die sich im wesentlichen aus einem oder beiden dieser Sulfate zusammensetzen. Kiers Pieter Jakobus Hendrik) [N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie]. Пат. ФРГ 944317, 14.06.56

Для уменьшения слеживаемости к K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ или их смеси добавляют ≤0,1% (0,05—0,001%) сульфаминовой к-ты или ее соли (щел. металла), распыляя разб., напр. 6%-ный, р-р к-ты или ее соли над твердым сульфатом (или смесью сульфатов) или добавляя р-р к суспензии сульфата (или смеси сульфатов) с последующим отделением сульфата от маточного р-ра и сушкой. Г. Рабинович

51808 П. **Способ уменьшения слеживаемости сульфата калия или аммония или их смесей, содержащих главным образом один или оба этих сульфата.** Кирс (Verfahren zur Verminderung der Tendenz des Zusammenbackens von Kaliumsulfat, Ammoniumsulfat und Mischungen, die sich im wesentlichen aus einem oder beiden dieser Sulfate zusammensetzen. Kiers Pieter Jakobus Hendrik) [N. V. Koninklijke Nederlandsche Zoutindustrie]. Пат. ФРГ 945392, 5.07.56

Для уменьшения слеживаемости к K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ или их смеси добавляют ≤0,1% (0,05—0,001%) растворимого дитионата (щел. металла), распыляя разб., напр. 5%-ный, р-р последнего над твердым сульфатом (или смесью сульфатов) или добавляя р-р к суспензии сульфата (или смеси сульфатов) с последующим отделением сульфата от маточного р-ра и сушкой. Г. Рабинович

ПЕСТИЦИДЫ

Редакторы *Ю. А. Баскаков, Н. Н. Мельников*

51809. **Фумарин — новый родентицидный антикоагулянт оксикумаринового ряда.** Робинсон, Крабтри (Fumarin. A new hydroxycoumarin anticoagulant rodenticide. Robinson William H., Crabtree D. Glen), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 5, 30—31, 127 (англ.)

В лабор. и полевых опытах найдено, что хлебная приманка, содержащая 0,025% фумарина [3-(α-ацетонилфурфурил)-4-оксикумарина], является хорошим средством для истребления грызунов (крыс и мышей). При хранении в запаянных сосудах в течение 9 месяцев при т-ре ~20° препарат сохраняет родентицидные свойства. А. Травин

51810. **Новый инсектицид-акарицид из группы органических тиоцианатов.** Марджанян Г. М., Есаян Г. Т., Изв. АН АрмССР, Биол. и с.-х. н., 1956, 9, № 8, 59—66 (рез. арм.)

γ-Хлоркротилтиоцианат (I) получают взаимодействием 1,3-дихлорбутена-2 (II) с KSCN (III), NaSCN или NH_4SCN в спирте, водн. спирте или воде. Из 25 *г* II, 20 *г* III в 20 *мл* спирта после 2-дневного стояния, фильтрации и промывки водой получают 23,8 *г* 86,2%-ного I. 50 *г* II, 44 *г* III и 30 *мл* воды при перемешивании при комнатной т-ре в течение 14 час. дают

47,8 г 85,4%-ного I. Строение I доказано восстановлением его в γ-хлоркротилмеркаптан. I обладает ярко выраженным контактным действием против жуков малого амбарного хрущака (*Tribolium confusum* Duv.), гусениц карадрины (*Laphygma exiqua* Hb) и молодых гусениц мальвовой моли (*Pectinophosa malvella* Hb). В конц-ии 0,25% I вызывает 99—100%-ную смертность паутинных клещиков (*Tetranychus urticae* Koch.) I обладает овицидным действием по отношению к яйцам *P. malvella*. Фитоцидность I невысока, отмечены слабые ожоги хлопчатника и томатов. А. Грапов

51811. Устойчивость насекомых к инсектицидам. Появление устойчивых рас и их существующее положение. Басвайн (Resistance of insects to insecticides. The occurrence and status of insecticide resistant strains. Busvine J. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 42, 1190—1194 (англ.)

Обзор. Рассмотрены вопросы истории появления и распространения рас насекомых, устойчивых к различным инсектицидам, и современное состояние вопроса изучения устойчивости насекомых. Библ. 54 назв. Ю. Фадеев

51812. Влияние гексахлорциклогексана (ГХЦГ) на рост и развитие хлопчатника. Мустакимов Г. Д., Докл. АН УзССР, 1956, № 7, 45—50 (рез. узб.)

Обработка семян хлопчатника ГХЦГ в целях борьбы с озимыми совками (40 и 80 *кг* ГХЦГ на 1 *т* семян) вызывает задержку развития хлопчатника в начальном периоде. В связи с этим рекомендуется применять ГХЦГ в сочетании с протравителем НИУИФ-2 при дозировке ГЦХГ ⩽40 *кг/т*. К. Бокарев

51813. Изучение влияния фумигации линдана в оптимальный период борьбы с вредителями запасов зерна. Влияние аэрозолей линдана на хранящееся зерно. II. Ида, Кацуя (防除適期におけるLindaneくん煙の効果に關する研究. Lindane aerosol の貯穀害虫に對する防除効果. II 伊田基, 勝屋志朗), 防蟲科學, Ботю кагаку, Scient. Insect. Control, 1956, 21, № 3, 92—99 (японск.; рез. англ.)

Фумигация зернохранилищ линданом при дозе 0,0556 *г/м*³ эффективна в борьбе с *Calandra oryzae* L. и жуками *Tenebrio molitor* L в течение почти 3 месяцев. Часть I см. РЖХим, 1956, 62140. Л. Вольфсон

51814. Лабораторные испытания действия остатков смачивающихся порошков ДДТ на *Musca nebulo* Fabricius. Пател, Пател (Laboratory tests on the residual effect of DDT water dispersible powder against *Musca nebulo* Fabricius. Patel G. A., Patel N. G.), Indian J. Entomol., 1956, 18, № 1, 10—28 (англ.)

Путем определения времени, необходимого для получения 50%-ного паралича *Musca nebulo* от остатков ДДТ (из 50%-ного смачивающегося порошка) на непоглощающих поверхностях, установлено, что при увеличении кол-ва инсектицида (в некоторых пределах) наблюдается тенденция к относительному снижению его активности. Описан метод получения точных инсектицидных остатков для массовых лабор. исследований. Е. Гранин

51815. Новый акарицид кельтан. Гармус, Ангер (A new miticide Kelthane. Garmus R. D., Unger V. A.), Agric. Chemicals, 1956, 11, № 7, 41—42 (англ.)

Кельтан (I) представляет собой 1-оксианалог ДДТ, т. е. 1,1-*бис*-(*п*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтанол, но отличается от ДДТ по биологич. свойствам. I является специфич. акарицидом и не наносит вреда, в отличие от ДДТ, полезным насекомым. I безопаснее для теплокровных животных, чем ДДТ. LD_{50} I (в *мг/кг*) для самцов белых крыс 809 + 33, для самок 685 + 16 (ДДТ 250). I высоко эффективен против необычайно широкого круга растительноядных клещей (*Tetranychus telerius*, *Metatetranychus citri*, *M. ulmi*, *T. pacificus*, *T. atlanticus*, *T. deviatarsus*, *Bryobia praetiosa*, *Eotetranychus sexmaculatus*, *Steneotarsonemus pallidus*, *Brevipalpus inornatus*). I эффективен также как овицид против *Tetranychus* sp. и *Brevipalpus* sp. I обладает быстрым убивающим и длительным остаточным действием и применяется в виде 18,5%-ных концентратов эмульсий или смачивающихся порошков, которые разбавляют перед употреблением (1,6 *г/л*). В этих дозах I не фитотоксичен и не уменьшает урожая плодов. З. Нудельман

51816. Устойчивость к ДДТ у клеща *Boophilus decoloratys*, Koch. Уайтхед (DDT resistance in the blue tick, *Boophilus decoloratus*, Koch. Whitehead G. B.), J. S. Afric. Veterin. Med. Assoc., 1956, 27, № 2, 117—120 (англ.)

Лабораторными опытами установлено, что клещи (К), собранные с площадей, на которых 5 лет применяли ДДТ, приобрели повышенную устойчивость к этому инсектициду. Более ранними исследованиями установлено, что К из этого же района стали в свое время устойчивыми к арсениту Na и к ГХЦГ. Независимое развитие устойчивости К ко всем трем инсектицидам доказывает, что механизм устойчивости К к этим ядам не взаимосвязан и что важную роль в этом процессе играют внешние условия. Е. Гранин

51817. Увеличенная активность насекомых, связанная с ускорением действия инсектицидов при более высоких температурах. Прадхан, Сривастава (Increased activity of insects associated with increased pick-up of insectide at higher temperatures. Pradhan S., Srivastava H. M. L.), Indian J. Entomol., 1956, 18, № 1, 78—79 (англ.)

Представлены дополнительные сведения (Pradhan S., Bull. Entomol Res., 1949, 40, 239—265) по влиянию т-ры на контактную активность ДДТ. Повышение т-ры ускоряет движение насекомых по слою дуста ДДТ, они постоянно встречаются со свежими порциями инсектицида, что и приводит к увеличению чувствительности насекомых к ДДТ. Е. Гранин

51818. О химической борьбе с древесницей въедливой. Анфинников М. А., Защита раст. от вредит. и болезней, 1956, № 4, 55—56

Для борьбы с древесницей въедливой испытаны путем опрыскивания ранней весной (при этом не наносится вреда полезным насекомым-паразитам) следующие препараты: 3%-ный технич. ДДТ в соляровом масле (СМ) (I), 3,5%-ный технич. ГХЦГ с СМ (II). 10%-ный р-р 12%-ного дуста ГХЦГ в СМ (III) и 10%-ная водн. суспензия 12%-ного дуста ГХЦГ. Наиболее эффективно действовал II, затем III и I. У всех препаратов не обнаружено токсичности для деревьев. З. Нудельман

51819. Изучение характера действия и эффективности кремнезема, азотокса и ГХЦГ на амбарного долгоносика *Calandra granaria* L. Гос (Badania nad działaniem i skutecznością krzemionki, azotoksu i HCH na wołka zbożowego (*Calandra granaria* L.). Goos Adam), Polskie pismo entomol., 1955 (1956), 25, № 1, 165—191 (польск.; рез. франц.)

В лабор. условиях изучено действие кремнезема (I), азотокса (10%-ный ДДТ) (II) и ГХЦГ (12% γ-изомера) на амбарного долгоносика. Приведены данные о влиянии конц-ии и продолжительности пребывания долгоносиков на отложениях технич. ДДТ. Сравнено действие I, II и ГХЦГ в зависимости от возраста долгоносиков, т-ры и влажности воздуха. Установлено, что для борьбы с долгоносиком в зерне наиболее пригоден II, хотя его действие слабее действия ГХЦГ. Недостатком ГХЦГ является неприятный запах. I мало эффективен, кроме того, его действие зависит от влажности воздуха и зерна. С. Яворовская

51820. **Борьба с вредителями хлопчатника в Восточной провинции Танганьики.** Мак-Кинлэ (Cotton pest control in the Eastern Province, Tanganyika. McKinlay K. S.), E. Afric. Agric. J., 1956 22, № 1, 20—23 (англ.)

В целях борьбы с гусеницами вида *Earias* и *Heliothis armigera* и хлопковой тлей *Aphis gossypiae* испытаны (в дозах 0,28; 1,12 и 2,24 *кг / га*) альдрин, дильдрин, эндрин (I) и ДДТ в отдельности и в смеси с 0,28 *кг/га* γ-ГХЦГ. Установлено, что наиболее эффективно, с точки зрения повышения урожая и уменьшения стоимости обработки, еженедельное применение (все 8 опрыскиваний при норме 112 *л / га* каждое) смеси 1,12 *кг* ДДТ и 0,28 *кг / га* γ-ГХЦГ или 0,28 *кг / га* I. Самый высокий урожай (2903 *кг* с 1 *га*) семян хлопка собран с участков, где применяли 1,12 *кг* I + 0,25 *кг / га* γ-ГХЦГ, однако наибольшая чистая прибыль получена с участков, обработанных ДДТ в дозе 1,12 *кг / га*. В год проведения опытов зараженность хлопчатника тлями была слабой. Е. Гранин

51821. **Потенциал размножения, продолжительность жизни и вес комнатных мух, которые выжили после одной инсектицидной обработки.** Афифи, Кнутсон (Reproductive potential, longevity, and weight of house flies which survived one insecticidal treatment. Afifi Saad E. D., Knutson Herbert), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 3, 310—313 (англ.)

Комнатные мухи из обычной лабор. разводки обработаны дильдрином (нанесение ацетонового р-ра отдельно на каждую муху) в дозе, вызывающей 60—90%-ную смертность. Дальнейшие исследования проведены на потомках оставшихся в живых мух и на параллельных генерациях (Г) необработанных мух (контроль). Оставшиеся в живых мухи дали популяцию на 16,7% бо́льшую, чем необработанные; 1-я, 2-я и 3-я Г были соответственно на 69,2; 9,3 и 13,4% больше, чем у контроля. Статистич. анализ не показал значительных различий в средней продолжительности жизни мух обработанных и необработанных Г. Во 2-й Г обработанных мух самки весили значительно больше, чем в контроле; в других Г различия в весе были незначительными. Установлена линейная корреляция между весом самок обработанной родительской Г и кол-вом потомков от этих самок; однако такая корреляция слабо выражена во всех 3 Г обработанной группы, а также в родительском и во всей 3 Г контроля. Корреляция между продолжительностью жизни и средним весом у обработанных или контрольных самок и у их соответствующих Г мало выражена. Нет существенного соответствия между долговечностью и кол-вом потомков в обеих группах мух. Е. Гранин

51822. **Борьба с клеверным корнеедом и луговой пеницей на красном клевере.** Апп (Control of the clover root borer and the meadow spit lebug on red clover. App B. A.), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 2, 161—164 (англ.)

Для борьбы с *Hylastinus obscurus* (Marsh.) и личинками *Philaenus leucophthalmus* (L.) наиболее эффективны при однократном внесении в почву в дозе 1,12—1,86 *кг / га* альдрин, γ-ГХЦГ и гептахлор. А. Бурова

51823. **Изучение остаточной активности некоторых органических инсектицидов для борьбы с хлопковым коробочным долгоносиком.** Сиддики (Studies on the residual toxicity of certain organic insecticides for the control of the boll weevil (*Anthonomus grandis* Boh.). Siddiqi A. A.), Indian J. Entomol., 1956, 18, № 1, 45—48 (англ.)

Для борьбы с *Anthonomus grandis* Boh. испытаны эмульсии эндрина (I) (0,24 *кг / га*), токсафена (II) (2,4 *кг / га*) и смесей ДДТ (0,6 *кг/га*) + ГХЦГ (0,36 *кг/га*) (III) и дильдрина (0,18 *кг / га*) + ДДТ (0,6 *кг / га*) (IV). Смертность долгоносика на хлопчатнике при учете сразу после опрыскивания была значительной и одинаковой для всех препаратов, однако через 48 час. на делянках, опрыснутых III, оказалось 50% начального кол-ва долгоносиков по сравнению с 25% после опрыскивания I, II и IV. З. Нудельман

51824. **Остаточные обработки снаружи помещений для борьбы с солончаковыми комарами.** Бидлингмейер, Шуф (Outdoor residual treatments of premises for control of salt-marsh mosquitoes. Bidlingmayer W. L., Schoof H. F.), Mosquito News, 1956, **16**, № 1, 17—19 (англ.)

В целях борьбы с комарами *Aedes taeniorhynchus* (Wiedemann) и *A. sollicitans* (Walker) растительность и нижние части построек вокруг зданий опрыскивают эмульсиями ДДТ, дильдрина (I), ГХЦГ, линдана (II) и суспензий I. В условиях умеренного заражения ДДТ, в дозах 5,6 и 11,2 *кг / га*, эффективно снижает кол-во комаров соответственно в течение 4 и 9 недель. При повторных заражениях эти же дозы ДДТ были эффективны в течение ⩽2 недель. I (1,12—4,48 *кг / га*), ГХЦГ (0,336—1,455 *кг* γ-изомера на *га*) и II (0,56 *кг/га*) эффективны также не свыше 2 недель. Е. Гранин

51825. **Опыт применения ЭПН в борьбе с *Cydia pomonella* L. и *Paratetranychus pilosus*. Can. et Franz.** Бакколо (Esperimenti di lotta con EPN (etilparanitrofenil-tiobenzenfosfato) contro *Cydia pomonella* L. e *Paratetranychus pilosus* Can. et Franz. Baccolo Sergio), Boll. zool. agrar. e bachicolt., 1955, 21, № 3, 253—257 (итал.)

Двухкратное (с интервалом в 18 и 25 дней) опрыскивание грушевых деревьев водн. эмульсией (120 *г* на 100 *л* воды) препарата ЭПН 300 сохраняло урожай на участках, зараженных *C. pomonella* и *P. pilosus*. Препарат не имел фитотоксич. действия. К. Герцфельд

51826. **Лабораторное сравнение восьми фосфорорганических инсектицидов в качестве ларвицидов против неустойчивых комнатных мух.** Линдкунст, Фей (Laboratory comparison of eight organic phosphorus insecticides as larvicides against nonresistant house flies. Lindquist Donald A., Fay R. W.), J. Econ. Entomol., 1956, 49, № 4, 463—465 (англ.)

Изучена активность 8 фосфорорганич. инсектицидов против личинок, куколок и взрослых мух при опрыскивании поверхности питательной среды р-рами инсектицидов в ксилоле. Наиболее активен диазинон (I), который вызывал >90% смертности личинок мух различных возрастов в дозе 53,8 *мг / м²*. Все препараты активны против молодых личинок и относительно неэффективны против пупариев. В порядке убывающей активности препараты располагаются в ряд: I, ЭПН, паратион, Байер 21/199, НПД, деметон, Байер L 13/59 и малатион. Ю. Фадеев

51827. **К характеристике токсического действия некоторых фосфорорганических препаратов на насекомых.** Алейникова М. М., Изотова Т. Е., Утробина Н. М., Тр. Казанск. фил. АН СССР, 1956, вып. 2, 63—77

Пирофос (I) и дитио (II) обладают контактным действием, вызывая 100%-ную гибель гороховых слоников (*Sitona*) в конц-ии 0,1%; октаметил (III) дает такой же эффект в конц-ии 0,5%. Все три препарата обладают системным действием, вызывая почти полную гибель гороховой тли (*Acyrthosiphon pisi* Kalt) и личинок кокцинеллид (*Coccinella septempunctata* L.) на горохе. Предпосевная обработка семян 0,2%-ным р-ром III снижает поврежденность ячменя шведской мухой (*Oscinosoma* sp.) в 2 раза. I и II в конц-ии 0,1% через 2 суток убивают 83—90,4% жуков и 49,5 и 91,1% личинок пьявицы (*Lema melanopus* L.) II в конц-ии 0,5% почти не действует на гусениц капустной совки. I, II, III

токсичны для медоносных пчел (*Apis melliphera* L.) только сразу после обработки, затем токсичность падает. Фитоцидным действием препараты не обладают. III в конц-ии 0,2% стимулирует прорастание и начальное развитие ячменя и гороха. А. Грапов

51828. **Полевые испытания двух тиофосфатов против устойчивых солончаковых комаров. Гахан, Бертолф, Дейвис, Смит** (Field tests with two phosphorothioates against resistant salt-marsh mosquitoes. Gahan James B., Bertholf J. H., Davis A. N., Jr, Smith Carroli N.), Mosquito News, 1956, **16**, № 2, 91—93 (англ.)

Проведены полевые испытания малатиона (I) и Байер-21/199 (II) для борьбы с устойчивыми к хлорированным углеводородам солончаковыми комарами (СК) *Aedes taeniorhynchus* (Wied.) и *A. sollicitans*. Осенняя обработка болот с самолета р-ром I в смеси минер. масла и циклогексанона при дозе 0,56; 0,28 и 0,11 *кг/га* действующего начала уничтожает 95—99% СК. Летом эти дозы могут быть не достаточными. Авиаобработка гранулированным II в кол-ве 0,06—0,11 *кг/га* действующего начала уничтожает 90—95% личинок СК, для которых обработка γ-ГХЦГ (0,11—0,22 *кг/га*) не эффективна. М. Галашина

51829. **Смесь сульфит-целлюлозного экстракта и извести как ингредиент инсектицидных смесей алкалоидов. Гегенава Г. В.**, Сообщ. АН ГрузССР, 1956, **17**, № 6, 519—526

Для замены мыла (I) в качестве ингредиента инсектицидных смесей алкалоидов предложена механич. смесь, содержащая 20% извести и 10% (в пересчете на сухой остаток) сульфит-целлюлозного экстракта (II). Прибавление II повышает токсичность анабазин-сульфата (III) больше, чем добавки I и нефтяных сульфокислот (IV). Опыты проведены на капустной (*Brevicorine brassicae* L.) и кукурузной (*Sipha maydis* Pass.), тлях. II добавляли к р-рах III в кол-ве 0,5%. CL_{50} (летальные конц-ии) для капустной тли равны: при добавке II 0,01; I 0,015; IV 0,06%. Преимуществом II является ее совместимость с жесткой водой. Л. Вольфсон

51830. **Опыты по борьбе с земляничной листоверткой** *Ancylis comptana fragariae* (W. и R.) **в округе Норфолк, Онтарио. Хикити, Холл** (Experiments on control of the strawberry leaf roller, *Ancylis comptana fragariae* (W. and R.), in Norfolk County, Ontario. Hikichi A., Hall J. A.), Annual Rept Entomol. Soc. Ontario, 1955, **86**, 50—53 (англ.)

Против земляничной листовертки испытаны следующие препараты (в скобках указаны дозы препарата в *кг* на *га*): смачивающиеся порошки — 50% ДДТ (4,48 и 5,6), 25% малатион (4,48 и 5,6), 20% альдрин (5,6), 15% паратион (4,48), 25% диазинон (4,48) и 50% метоксихлор (4,48); эмульсии — 50% малатион (5,6) и 20% эндрин (0,236 *л/га*); 7% дуст ДДТ (28,0); арсенат Pb (11,2); 100% риания (13,4). Смачивающиеся порошки ДДТ, диазинона, паратиона и малатиона были значительно эффективнее всех других препаратов. Е. Гранин

51831. **К вопросу внесения удобрений и борьбы с вредителями леса и плодовых насаждений. Блешинский С. В., Дружинин И. Г., Абрамова В. Ф., Блакитная Л. П.**, Тр. Ин-та химии АН КиргССР, 1956, № 7, 137—143

Изучены методы подкормки растений микроэлементами. При вбивании в ствол дерева железных гвоздей, содержащих Mn, и гвоздей из Mg получены положительные результаты на примере вяза, тополя, яблони и персика. Растворение металлич. Fe в соках дерева доказано с помощью меченых атомов. Вбивание в ствол персика медного гвоздя для борьбы с курчавостью листьев дает результаты, аналогичные опрыскиванию препаратами Cu. Метод ускоренной подкормки растений состоит в том, что кончик ветки опускают в питательный р-р, предварительно обламывая верхнюю часть ветки. Изучена возможность борьбы с болезнями и вредителями с.-х. культур путем инъекции через углубление в стволе. NH_4CNS безвреден для тлей на абрикосе, $CuSO_4$ в небольшой конц-ии вызывает опадение листьев на персике; H_3BO_3, NH_4CN (0,3%-ный р-р) вызывают гибель растения. H_2S и PH_3 не действуют на яблоневую тлю (ЯТ) и безвредны для растения. При обработке черемухи 0,4%-ным р-ром тиомочевины тля гибнет через 30 час., листья слабо ожигаются. Тритиоформальдегид, *п*-нитроанилин, этиловый и изоамиловый спирты не действуют на вредителей и растения. Динитрофенол, ДДТ, ГХЦГ, гексаметилентетрамин, α-нитрозо-β-нафтол, формиат Na, салицилат Na, α-нафтилтиомочевина ожигают растения и слабо действуют на вредителей. Анабазин и никотин безвредны в больших конц-иях для тлей на абрикосе. Аконитин слабо действует на ЯТ. Синтезирован диэтил-*п*-нитрофенилфосфат (I) из *п*-нитрофенола и диэтилхлорфосфата в присутствии соды в р-ре ацетона. I испытан в виде 0,1; 0,02 и 0,01%-ных водн. р-ров на пирамидальных тополях двумя методами инъекции: методом непосредственного укола и методом инъекции через ветку. 100%-ная гибель тополевой минирующей моли *Lithocolletis populi* Fil. и *Lithocolletis obliquifascia* Fil. и ивовой туркестанской волнянки *Leucoma flavosulphurea* Ersch. происходит при норме расхода (НР) I соответственно 6,03 *мл/м³* и 1,624 *мл/м³* древесины. Выпуклая ивовая щитовка *Diaspidiotns slavonium* Green. частично погибает при НР I 250 *мл/м³*. В последнем случае наблюдается небольшой ожог листьев через 30 дней. I, вводимый в больших кол-вах в дерево, вызывает значительный прирост веток по сравнению с контрольными деревьями. И. Мильштейн

51832. **Влияние инсектицидной обработки почвы и листьев на борьбу с тлями и вирусом мозаичной болезни репы на шведской брюкве. Фрай, Джекс** (Effect of foliar and soil applications of insecticides on control of aphids and turnip-mosaic virus on swedes. Fry P. R., Jacks H.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1956, **A38**, № 2, 120—123 (англ.)

Для борьбы с тлей *Myzus persicae* Sulz. проведены оранжерейные и полевые испытания препаратов линдана (I), паратиона (II), шрадана (III) и ТЭПФ. 0,025%-ный I и 0,024%-ный II (опрыскивания) подавляли рост тли в течение 2 дней после опрыскивания, через 7 дней эффект становился слабым (в оранжерее). В полевых опытах все препараты значительно снижали численность *M. persicae*. При опрыскивании получены следующие результаты (приведены препарат и среднее кол-во тлей на 16 растений через 7 и 14 дней после опрыскивания при кол-ве в контроле 955): 0,025%-ный I 12,73; 0,024%-ный II 11,111; 0,025%-ный ТЭПФ 54, —; 0,35%-ный III 11,71 (через 21 день), III + ТЭПФ 11,115 (через 21 день). При поливке почвы 0,35%-ный III был наиболее эффективен: через 7,14 и 21 день тлей 4, 13 и 25 соответственно. При обработке всеми указанными инсектицидами зараженность растений неустойчивым вирусом мозаичной болезни репы снижалась, но 30—60% растений оставались зараженными. З. Нудельман

51833. **Результаты испытания препаратов пиретрума, ДДТ и других инсектицидов против личинок 3-й стадии кожного овода** *Hypoderma bovis* De Geer. **Савельев Д. В.**, Тр. н.-и. ин-та с. х. Крайн. Севера, 1956, **3**, 53—58

Для борьбы с личинками 3-й стадии кожного овода *Hypoderma bovis* De Geer испытаны препараты пиретрума, ДДТ, альбихтоловая паста, ГХЦГ и нафталин в виде дустов, эмульсий суспензий и р-ров. Наилуч-

шие результаты достигнуты при применении масляных р-ров экстракта пиретрума и 4—5%-ных р-ров ДДТ в соляровом масле. А. Грапов

51834. **Применение жидкой цианистоводородной кислоты в качестве инсектицида.** Сардо (L'acido cianidrico liquido nella lotta contro le cocciniglie degli agrumi. Sardo Stanislao), Notiz. malatt. piante, 1956, № 37—38, 217—223 (итал.)

Фумигация цитрусовых жидкой HCN в борьбе с кокцидами дает постоянный инсектицидный эффект и удобен для применения при наличии распылителя хорошей конструкции. HCN действовала стимулирующе на рост деревьев и повысила устойчивость плодов при хранении. К. Герпфельд

51835. **Дымовые инсектицидные шашки.** Конь Я. С., Природа, 1956, № 10, 89—90

Приведено описание дымовых инсектицидных шашек типа НБК Д-17 (I) и НБК Г-17 (II). Испытание II показало хорошие результаты при борьбе с гнусом и комарами *Aëdes* на открытой местности. Пчелиные ульи необходимо выносить за пределы распространения дымовой волны. I применяется для уничтожения двукрылых кровососущих насекомых и мух в помещениях. И. Мильштейн

51836. **Ртутьорганические фунгициды.** Махапатра (Organomercurials as fungicides. Mahapatra G. N.), J. and Proc. Instn Chemists (India), 1956, **28**, № 1, 55—72 (англ.)

Обзор. Описаны 22 класса ртутьорганич. фунгицидов (способы получения, применяемые дозы, специфичность действия). Дана таблица фирменных препаратов (36 наименований) с указанием действующего начала и рекомендации по применению. Библ. 78 назв. М. Галашина

51837. **Опыт применения фунгицидов в борьбе со спорами *Coniella diplodiella* в почве.** Турян, Штеэлин (Essais de lutte chimique contre les spores du champignon du coitre de la vigne dans le sol. (*Coniella diplodiella* [Speg.] Pet. et Syd.). Turian Gilbert, Staehelin Marc), Publ. Stat. fédér essais. agric., Lausanne, 1955, № 474—485, 799—808 (франц.; рез. нем., англ., итал.)

В опытах in vitro тетраметилтиурамдисульфид (I) в дозе 1 *г* на 1 *кг* почвы убивали споры *C. diplodiella*. Через 40 дней после обработки почвы в винограднике смесью, содержащей 25% I, 25% S и $CaCO_3$ (в кол-ве 40 *кг/га*), установлена гибель 94% спор, несмотря на обильные дожди, выпавшие в период испытания препарата. I не оказал влияния на аутотрофную микрофлору почвы, в частности на *Azotobacter*. К. Герпфельд

51838. **Гермицидные, дезинфицирующие, дезинсектирующие и противогнилостные вещества.** Леорато (Germicidi, disinfettanti, disinfestanti ed anti-putridi. Leorato E.), Ind. vernice, 1956, **10**, № 9, 236—238 (итал.)

Препарат Dialben, содержащий четвертичные NH_4-основания, обладает бактериостатич. действием в конц-ии 0,0005% и дезинфицирующим — в конц-ии 1%. К. Герпфельд

51839. **Фунгистатическое действие некоторых ароматических гидроксамовых кислот.** Хальвег, Кракувка (Działanie fungistatyczne niektórych aromatycznych kwasów hydroksamowych. Halweg Halina, Krakówka Paweł), Gruźlica, 1956, **24**, № 4, 233—238 (польск.; рез. русск., англ.)

Изучено фунгистатич. действие бензогидроксамовой к-ты (I), 1-карбоксибензогидроксамовой к-ты, салицилгидроксамовой к-ты (II) и ее Na-соли, бромсалициловой к-ты и ее Na-соли, 2-окси-3-нафтилгидроксамовой к-ты, бензойной к-ты (III) и ее Na-соли, салициловой к-ты (IV) и ее Na-соли. Для исследований применялся чашечный метод (агар Сабуро 3%-ный и 1,5%-ный с глюкозой) и видоизмененный метод разбавлений (питательная среда Сабуро). Исследовано влияние упомянутых соединений на *Trichophyton gypseum*, *Trichophyton rubrum*, *Trichophyton violaceum* и *Achorion Schoenleini*. Сильнее всех действуют in vitro I и II. Полное торможение роста установлено при конц-ии I и II 0,125—1,0 *мг/мл*. Фунгистатич. действие связано с присутствием гидроксамовой группы. Введение брома в II и карбоксильной группы в I обусловливает потерю фунгистатич. способности. III и IV их Na-соли активны только при конц-иях ⩾ 1 *мг/мл*. J. Wolf

51840. **Дальнейшее изучение комбинированных опрыскиваний для борьбы с вредителями на яблонях в штате Коннектикут.** Гарман (Further study of spray combinations for control of apple pests in Connecticut. Garman Philip), J. Econ. Entomol., 1956, **49**, № 4, 521—523 (англ.)

Для комбинированных опрыскиваний использованы: арсенат Pb (I), метоксихлор (II), ТДЭ, дильдрин (III), ДДТ, дилан (IV), препарат 1189 (2,3, 3a,4, 5, 6, 7, 7a, 8,8-декахлор-3a,4,7,7a-тетрагидро-4,7-эндометилениндекон-1) (V), паратион (VI), малатион (VII), диазинон (VIII), S, фербам (IX), глиодин (X), каптан (XI), дихлон (XII), набам (XIII), манеб (XIV), $Fe_2(SO_4)_3$ (XV), препарат 1О-738 (этилен-*бис*-(тиурамтрисульфид) (XVI), риания (XVII) и ротенон (XVIII). В течение 1952—1955 гг. испытаны следующие смеси: I + VII + IX, I + X, I + XI (или + X). I + XII, V + S + IX, II + + ТДЭ + S + IX, II + XIII (или XI), IV + ТДЭ + IX (или XI), II + ТДЭ + XI (или XIV), II+ДДТ+XI+VII, II + ДДТ + XI + X, ДДТ + VI + XII (или IX), ДДТ + VI + XI + X, VI + XIII + XV, XVII + X+VII, VIII + XVI, III + I + XI, VII + XI, VIII + XI + X, XVII+ XVIII + XI + X. Против плодожорки *Carpocapsa pomonella* (L.) наиболее эффективны были II, ТДЭ и ДДТ. Против тлей *Anuraphis roseus* Baker, *Aphis pomi* DeG. и *Eriosoma lanigerum* (Hausm.) фосфорорганич. инсектициды (ФИ) действовали лучше, чем хлорорганич. (ХИ), однако для уничтожения *A. roseus* смесь I + XI + VII малоэффективна. Лучшие результаты против пилильщика *Hoplocampa testudinea* (Klug) получены с ХИ и ДДТ + VI, а против сливового долгоносика *Conotrachelus nenuphar* (Hbst.) — с II. На опытных участках, обработанных смесями, содержащими ХИ и I (без ФИ) наблюдалась повышенная зараженность клещами *Tetranychus telarius* (L.) и *Metatetranychus ulmi* (Koch). После опрыскивания яблонь смесями, содержащими VI, VII и VIII, спец. акарицидная обработка излишня. Против парши яблони наиболее эффективен III. Несмотря на применение X и XI, мучнистая роса на яблонях продолжала развиваться. Приведены неполные данные определения привкуса и оценки внешнего вида обработанных плодов. Е. Гранин

51841. **Испытание активности 8-оксихинолина на грибках.** Блок (Examination of the activity of 8-quinolinol to fungi. Block S. S.), Appl. Microbiol., 1956, **4**, № 4, 183—186 (англ.)

Как показало исследование, проведенное с 8-оксихинолином (I) и спорами *Aspergillus niger* на агаре, специально очищ. от металлов, фунгитоксич. действие свойственно I, однако, внутрикомплексное соединение I и Cu (II) в 100 раз более токсично для грибков, чем I. Как I, так и II обладают скорее фунгистатич., а не фунгицидным действием. М. Г.

51842. **Борьба с пятнистостью листьев сельдерея (*Septoria apii* Chester) в полевых условиях.** Джэкс, Уэбб (A note on field control of celery leaf-spot. (*Septoria apii* Chester) Jacks H., Webb A. J.), N. Z. J. Sci. and Technol., 1956, **A38**, № 2, 129—131 (англ.)

В борьбе с болезнью сельдерея, вызываемой грибом *Septoria apii* Chester, испытаны смачивающиеся порош-

ки 50%-ной хлорокиси Cu (I), 70%-ного фербама (II), 50%-ного фигона (III), 50%-ного тирама (IV) и цинеба (V), представляющего собой смесь 2 *г* набама, 1 *г* $ZnSO_4$, 0,5 *г* гашеной извести. Опрыскивание растений фунгицидами проведено через 2 недели после посадки растений — 19 раз с интервалом 7 дней и 10 раз с интервалом 14 дней. Хорошие результаты получены в дозах (*г/л*) для I 6, для II 4,8 и для V 4,2; III (0,6) и IV (4,8) эффективны при опрыскивании через короткие интервалы (7 дней). II, III, IV в опытах в теплицах дают более устойчивые против смыва осадки, чем I и IV.

Е. Андреева

51843. Возможности загрязнения пищи пестицидами. Трюо, Вьель (Les possibilités de contamination des aliments par des produits phytopharmaceutiques (pesticides). Truhaut Rané, Viel Guy), Bull. Soc. scient. hyg. aliment., 1956, **44**, № 4—6, 103—131 (франц.)

Обзор работ по изучению токсичности пестицидов и возможности загрязнения ими пищевых продуктов.

К. Бокарев

51844. Препарат для уничтожения эйхорнии. Сривастава (Mercene Special'as an eradicator of water-hyacinth. Srivastava M. G.), Sci. and Culture, 1956, **22**, № 4, 242—244 (англ.)

Рекомендованные для борьбы с эйхорнией *Eichornia crassipes* препараты «Мерцен и Специал» и «Мерцен Специал-А» представляют собой щел. р-р арсенитов. Как и другие гербицидные препараты, содержащие As, они обладают рядом отрицательных свойств: высокой токсичностью для теплокровных, длительной остаточной токсичностью для растений и отсутствием избирательности действия.

М. Галашина

51845. Различные изомеры феноксиуксусных кислот и фенолов и их эффективность и значение как гербицидов. Оберг (Different isomers of phenoxyacetic acids and phenols — their effect and value as weed killers. Aberg Ewert), Kgl. lantbrukshogskol. ann., 1954 (1955), **21**, 213—260 (англ.)

Фенолы, находящиеся в технич. препаратах 2,4-Д, 2М-4Х и 2,4,5-Т, почти не обладают гербицидным действием. Гербицидная активность технич. метоксона зависит от содержания 2М-4Х. 4-Хлор- и 2,4,6-трихлорфеноксиуксусная к-ты, содержащиеся в технич. 2,4-Д, почти не влияют на гербицидную активность препаратов. 2,4,5-Трихлорфенокси-α-пропионовая к-та сильнее действует на ячмень и лен, чем 2,4-Д.

К. Бокарев

51846. «Дефолиант 713». Гудхью, Осборн (Defoliant 713. Goodhue Lyle, Osborn Charles), Agric. Chemicals, 1956, **11**, № 5, 32—34 (англ.)

Описаны результаты 2-летних испытаний на хлопчатнике препарата «Дефолиант-713» — *бис*-(этилксантоген)-трисульфида (I). I — золотисто-желтая жидкость, уд. в. 1,3, обладает свойствами дефолианта и дессиканта, быстро действует и не задерживает раскрытие коробочек. I производят в виде 25%-ного р-ра в минер. масле или 100%-ного концентрата. Применяют I в виде р-ра в дизельном топливе или других минер. маслах при наземных обработках — в дозе 25—50 *л/га*, при авиаобработках 12—20 *л/га*. Нормы расхода I 2,24—3,36 *кг/га*. Активность I не зависит от климатич. условий и сорта хлопчатника. I удобен в применении, не вызывает коррозии аппаратуры, не оказывает токсич. действия на оператора при обработках.

М. Галашина

51847 П. Борьба с вредителями урожая. Мадель, Каут (Bekämpfung von Getreideschädlingen. Madel Waldemar. Kauth Herbert) [C. H. Boehringer Sohn.]. Пат. ФРГ 949435, 20.09.56

Для получения приманок (П) для борьбы с вредителями урожая семена пшеницы или ржи, высушенные в вакуум-эксикаторе, экстрагируют настаиванием с эфиром, свободным от перекисей, и эфир отгоняют. Экстракт (из 20 *кг* измельченных семян пшеницы получают 300 *г* экстракта) обрабатывают щелочью, неомыливщуюся часть экстрагируют эфиром. После отгонки эфира в остатке получают П. Смесь (в ч.): П 60, γ-ГХЦГ 6, эмульгатора 10—14 и ксилола 20—24 применяют в виде 0,5%-ной водн. эмульсии; смесь (в ч.): П 5,0, ГХЦГ 0,5, кизельгура 15,0 и каолина 79,5 — в виде дуста.

А. Грапов

51848 П. Борьба с вредителями. Гётте (Schädlingsbekämpfung. Götte Ernst) [Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937856, 19.01.56

В состав смесей, обладающих инсектицидной, фунгицидной и бактерицидной активностью, входят соединения с ди- и тригалоидметильными и дигалоидметиленовыми группами (напр., ДДТ, 1,1-дифенил-2,2,2-, 1,1-*бис*-(3',4'-дихлорфенил)-,1,1-*бис* - (2,5-дихлорфенил)-, 1,1-*бис*-(нитрофенил)-, 1-фенил-1-(4'-хлорфенил)-, 1,1-*бис*-(хлорхинолил)-, 1,1-*бис*-(2'-тиенил)-, 1,1-*бис*-(фениламино)-, 1,1-*бис*(4'-толуолсульфамидо)-, 1,1-*бис* (3',4'-дихлорбензолсульфамидо)-2,2,2,трихлорэтан, 1,1-*бис*-(4-оксифенил)-2,2,2-трибромэтан, 1,1-дифенил-, 1,1-*бис*-(4-хлорфенил)-2,2-дихлорэтилен (I), продукты конденсации 2 молей хлорбензола и 4 молей хлорфенола с диэтилацеталем 2,2-дихлор-*н*-бутиральдегида или α,β,β-трихлорпропионовым альдегидом и др.), а также катионоактивные в-ва (напр., хлористый додецилтриэтиламмоний, хлористый додецилбензилдиэтиламмоний, хлористый додецилпиридиний, хлорбензилаты додециламидов диметиламиноуксусной (амид-II) и пиперидинуксусной к-т и др.). Расплавляют 66 2/3 части хлорбензилата II и в расплав вносят 33 1/2 части ДДТ. Для получения эмульсии плав обливают горячей, и затем разбавляют холодной водой. 0,25—3%-ная эмульсия ДДТ применяется для пропитки одежды против вшей. Эмульсия, полученная из плава 60 ч. хлорметилата II и 40 ч. I, применяется для борьбы с паразитами животных и для дезинфекции помещений.

А. Грапов

51849 П. Способ получения эфиров фосфорной кислоты. Жизен, Марго (Verfahren zur Herstellung von Phosphorsäureestern. Gysin Hans, Margot Alfred) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 910652, 3.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 24, 5636 (нем.)].

Применяемые в качестве пестицидов эфиры фосфорной или тиофосфорной к-т общей ф-лы $RXP(=X^3)(X^1R^1)(X^2R^2)$ (где RX — остаток енольной формы замещ. неконденсированного гетероциклич. соединения с эндоциклич. енолизируемой кето- или тиокетогруппой, R^1 и R^2— алкилы, алкенилы, алкоксиалкилы, алкилтиоалкилы или галоидоалкилы, а X^1, X^2 и X^3— O- или S-атомы) получают: а) взаимодействием алифатич. диэфира моногалоида (тио)-фосфорной или фосфористой к-ты общей ф-лы $YP(=X^3)(X^1R^1)(X^2R^2)$ или $R^1X^1P(Y)X^2R^2$ (Y — галоид) с замещ. неконденсированным гетероциклич. соединением с эндоциклич. енолизируемой (тио)-кетогруппой или с солью енола этого соединения, с последующей обработкой полученного во 2-м случае гетероциклоалифатич. эфира фосфористой к-ты S или выделяющим S-соединением; б) взаимодействием гетероциклич. сульфенилгалогенида общей ф-лы R—S—Y с алифатич. диэфиром фосфорной к-ты; в) взаимодействием гетероциклич. моноэфира дигалоида тиофосфорной к-ты с 2 молями алифатич. спирта, меркаптана или их щел. производного. Так, 124 ч. 2,4-диметил-6-оксипиримидина нагревают (с перемешиванием) до кипения со 138 ч. K_2CO_3 и 2000ч. C_6H_6 с одновременной отгонкой реакционной воды

в виде азеотропа. При 60—70° добавляют по каплям 190 ч. хлорангидрида диэтилтиофосфорной к-ты, кипятят 10 час. с обратным холодильником, нейтрализуют K_2CO_3, отгоняют р-ритель и получают в остатке (2,4-диметилпиримидил-6)-диэтиловый эфир тиофосфорной к-ты (I). Аналогично из 4-окси-2,6-диметилпиридина и хлорангидрида диизопропилфосфорной к-ты получают (2,6-диметилпиридил-4)-диизопропиловый эфир фосфорной к-ты (II), т. кип. 123°/0,3 *мм*, из 4-метилтиазолсульфенилхлорида-2 и диэтилфосфита — S-(4-метилтиазолил-2)-диэтиловый эфир I, из 3-метилпиразолина-5 и хлорангидрида диэтилтиофосфорной к-ты — (3-метилпиразолил-5)-диэтиловый эфир I в качестве неперегоняющегося остатка, из (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-диэтилфосфита и $PSCl_3$ нагреванием до ~120° — (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый эфир I, из K-соли 2-изопропил-4-метил-6-оксипиримидина и $PSCl_3$ с обработкой продукта р-ции CH_3ONa — (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-диметиловый эфир I (бесцветное масло с т. кип. 88—90°/(0,005 *мм*). Получены также (2,6-диметилпиридил-4)-диэтиловый и-дибутиловый эфиры II, т. кип. 118—120°/0,2 *мм* и 150°/0,1 *мм* соответственно, (2,4-диметилпиримидил-6)-диэтиловый и -диизопропиловый эфиры II, т. кип. 122—124°/0,2 *мм* и 117—119°/0,1 *мм* соответственно, (2-этил-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый эфир II, т. кип. 120—122°/0,08 *мм*, и -диизооктиловый эфир I, т. кип. 180—183°/0,05 *мм*, (2-пропил-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый и диизопропиловый эфиры II, т. кип. 128—130°/0,06 *мм* и 122—124°/0,1 *мм* соответственно, (2-изопропил-4-метилпиримидил-6)-диметиловый и -диэтиловый эфиры I, т. кип. 99—101°/0,04 *мм* и 92—94°/0,002 *мм* соответственно, (2-бутил-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый эфир I, т. кип. 125—127°/0,02 *мм*, (2-амил-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый эфир II, т. кип. 140—142°/0,2 *мм*, (2-метилмеркапто-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый эфир II, т. кип. 152—154°/0,05 *мм*, (2-этилмеркапто-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый эфир II, т. кип. 150—153°/0,15 *мм* и (2-β-этоксиэтил-α-4-метилпиримидил-6)-диэтиловый эфир I, т. кип. 145—147°/0,3 *мм*. Приведены также 48 эфиров фосфорной и тиофосфорной к-т без указания т-р кипения. Я. Кантор

51850 П. Способ получения производных фосфония. Хорнер (Verfahren zur Herstellung von Phosphoniumyliden. Horner Leopold) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 937587, 12.01.56

При р-ции соединений общей ф-лы $R'CH = C(R^2)R^3$ (I) (где R′ — H, алкил, аралкил или арил, последний может быть замещен Cl, Br, J, COR, COOR, алкилом, CN или NO_2; R^2 и R^3 = CN, $CONH_2$, COOAlk) с третичными фосфинами общей ф-лы $R^4R^5R^6P$ (II) (где R^4, R^5 и R^6 — низшие алкилы с 1—4 атомами C) образуются соединения общей ф-лы $R'CH(P^+R^4R^5R^6)^-\cdot CR^2R^3$ (III). Р-цию целесообразно проводить в р-рителях: C_6H_6, толуоле, ксилоле, диоксане, тетрагидрофуране (IV) (наиболее подходящие первый и последний), в атмосфере инертного газа (CO_2 или N_2) при 20° или слабом нагревании. III легко растворимы в разб. к-тах и высаживаются из кислых р-ров разб. р-рами CH_3COONa; разлагаются между 140—150°. Эти соединения обладают фунгистатич. действием, могут быть использованы как промежуточные в-ва для получения фармацевтич. препаратов и как пестициды. Смешивают в атмосфере CO_2 р-р 0,01 моля I (R' = *п*-$NO_2C_6H_5$, $R^2 = R^3$ = CN, т. пл. 161°) в 10—20 *мл* безводн. IV (или C_6H_6) с р-ром 0,01 моля II ($R^4 = R^5 = R^6 = C_2H_5$) в IV (или C_6H_6), встряхивают, осадок растворяют в разб. HCl, добавляют р-р CH_3COONa, получают III (R' = *п*-$NO_2C_6H_5$, $R^2 = R^3$ = CN, $R^4 = R^5 = R^6 = C_2H_5$), т. пл. 145°. При использовании конц. р-ров I целесообразно охлаждать смесь. Аналогично из II ($R^4 = R^5 = R^6 = C_2H_5$) и соответствующих I получают (перечислены I, его т-ра плавления, т-ра плавления синтезированного III (R^1, R^2 и R^3 те же, что и в исходном I, $R^4 = R^5 = R^6 = C_2H_5$): $R' = C_6H_5$, $R^2 = R^3$ = CN, —, 147; R' = *п*-$CH_3C_6H_5$, $R^2 = R^3$ = CN, 134, 149; R' = *п*-CNC_6H_5, $R^2 = R^3$ = CN, 154, 120—125; R' = *м*-$NO_2C_6H_5$, $R^2 = R^3$ = CN, 104, 141; R' = *о*-$NO_2C_6H_5$, $R^2 = R^3$ = CN, 140, 92; R' = *п*-ClC_6H_5, $R^2 = R^3$ = CN, 163, 143; R' = *м*-ClC_6H_5, $R^2 = R^3$ = CN, 101, 143; R' = *о*-ClC_6H_5, $R^2 = R^3$ = CN, 93, 145; R' = *п*-$CH_3COO\cdot C_6H_5$, $R^2 = R^3$ = CN, 98, 133; $R' = C_6H_5$, R^2 = CN, $R^3 = COOCH_3$, —, 122; $R' = C_6H_5$, $R^2 = R^3 = COOC_2H_5$, —, 76. Г. Шпехгеймер

51851 П. Способ получения дисперсной элементарной серы. Лейтхёйзер (Fremgangsmade til fremstilling af findelt elementaert svovl. Leithäuser Heinz). Дат. пат. 80893, 30.04.56

При получении дисперсной элементарной S из газов, содержащих H_2S, поглощением H_2S щел. или аммиачными р-рами и окислением H_2S до S выделившуюся S отфильтровывают, к отжатому осадку добавляют смачиватель или эмульгатор и интенсивным перемешиванием осадок превращают в кашицу. Суспензию S, полученную разбавлением кашицы, высушивают на распылительной сушилке и получают порошкообразный препарат. В качестве смачивателей и эмульгаторов применяют соли молочной к-ты, соли сульфокислот, свободные сульфокислоты, сульфитный щелок, компоненты каменноугольного дегтя; особенно удобно применение 0,1—0,3 вес. % лигнинсульфокислоты (I) и соли I и щел. и щел.-зем. металлов. Кашицу, полученную обработкой отжатого осадка, можно также превратить в устойчивую суспензию S и применить ее в качестве пестицида. К. Герцфельд

51852 П. Способ получения дитиокарбаматов. Рена, Брукема, Меллес (Procédé de préparation de dithiocarbamates. Rena Mlle, Broekema A., Melles Johan L., [N. V. Aagrunol Chemische Fabriek]. Франц. пат. 1085944, 8.02.55 [Ind. chim. 1955, **42**, № 461, 397 (франц.)]

Проводят р-цию между амином и CS_2 и к полученному р-ру постепенно добавляют сильную щелочь, переводя аминную соль дитиокарбаминовой к-ты в соль щел. металла. Выделяющийся при этом свободный амин снова вводят в р-цию с CS_2. Путем добавления к р-ру растворимой соли Fe, Zn, Mg, Mn, Pb, Cu, Hg, Cd, Cr или Al получают соответствующие соли дитиокарбаминовой к-ты, которые находят применение в качестве фунгицидов и инсектицидов. Я. Кантор

51853 П. Средство для борьбы с раком деревьев в плодоводстве. Оккер (Mittel zur Bekämpfung des Baumkrebses, insbesondere an Obstbäumen. Ocker Hans) [Fa. Gottlob Epplel. Пат. ФРГ 945663, 12.07.56

Для борьбы с раком плодовых деревьев применяют составы, состоящие из обычных средств для лечения ран (СЛР) и сильных фунгицидов на основе соединений Hg или Cu. Напр.: 1) 1 *кг* 10%-ного водно-спиртового р-ра $HgCl_2$ перемешивают с СЛР, состоящим из 45 ч. смоляно-спирто-масляного р-ра и 54 ч. инертного наполнителя (каолин, тальк, окись железа) до получения однородной массы. 2) В СЛР, состоящее из смолы, растительного или минер. воска и р-рителя, добавляют 1%-ный спирт. р-р фенолята Cu. 3) В смесь битума с р-рителем добавляют 10%-ный фунгицидный р-р (соединения Hg или Cu). А. Гранов

51854 П. Диметилхлорфеноксипропиловые спирты. Берджер, Хаббард, Людвиг (Dimethyl-chloro-phenoxy propanols. Berger Frank M., Hubbard Clarence V., Ludwig Bernard J.) [Carter Products, Inc.]. Пат. США 2734087, 7.02.56

Патентуются 1-(3,5-диметил-4-хлорфенокси)-2-пропиловый (I) и 3-пропиловый (II) спирты, обладающие очень сильными фунгицидными и бактерицидными свойствами. К р-ру (в ч.): 3,5-диметил-4-хлорфенола (III) 156,5 и NaOH 45 в воде 400 прибавляют пропиленхлоргидрин 95 и при размешивании кипятят 2 часа до окончания р-ции, по охлаждении продукт извлекают 500 ч. эфира, а водн. слой удаляют. Из эфир. р-ра удаляют непрореагировавший III и другие растворимые в воде примеси путем повторной или непрерывной экстракции сначала разб. р-ром NaOH, затем водой; перегонкой эфир. экстракта выделяют фракцию с т. кип. 130—135°/2 *мм* и кристаллизацией ее затвердевшей части получают I, выход 85%, т. пл. 62° (из бзн. + петр. эф.). К р-ру (в ч.): Na 24 в абс. спирте 800 прибавляют III 156,5, затем пропиленхлоргидрин 95, кипятят несколько часов при размешивании, отгоняют спирт, извлекают $CHCl_3$ и выделяют из $CHCl_3$-экстракта I, выход ~50%. Смесь 156,5 ч. III и 58 ч. окиси пропилена выдерживают несколько дней при 20° в присутствии каталитич. кол-ва конц. р-ра KOH, извлечением смеси эфиром или $CHCl_3$ и перегонкой выделяют с хорошим выходом II. К р-ру (в ч.): III 156,5 и NaOH 44 в воде 300 прибавляют 1,3-триметиленхлоргидрина 95 и кипятят при размешивании несколько часов до окончания р-ции, по охлаждении извлекают эфиром, эфир. экстракт промывают разб. водн. NaOH и водой и вакуум-перегонкой выделяют II, выход 60%, т. пл. 53—54° (из CCl_4 или бзн.+ петр. эф.). Бактерицидное действие I проявляется в разведении 1/2500—1/5000, а II-1/5000—1/10 000. В. Уфимцев

51855 П. Метод получения ароматических аминокетонов и их солей, обладающих фунгицидными и протозооцидными свойствами. Гольдберг, Рахлин (Verfahren zur Herstellung von neuen, fungiciden und protozoociden aromatischen Aminoketonen und deren Salzen. Goldberg Moses Wolf, Rachlin Albert Israel) [F. Hoffmann-La Roche &Co. A-G.]. Пат. ФРГ 949105, 13.09.56

Ароматические аминокетоны получены р-цией щел. солей оксифенилстирилкетонов общей ф-лы: 2,3,4-R, R′, R″, $C_6H_2CH:CHCOC_6H_4OH$ (I) (R, R′ R″, — H, Cl, Br, OCH_3,NO_2) с галоидалкилами общей ф-лы $X—(CH_2)_n$— — Y (X — галоид, Y — втораминогруппа). К суспензии 0,1 моля Na-соли I в хлорбензоле (II) или спирте прибавлен р-р β-диэтиламиноэтилхлорида (III), в II, полученный из 0,2 моля хлоргидрата III действием 50%-ной NaOH. После 4-час. нагревания р-ритель отогнан с паром или в вакууме. Неочищ. продукт действием спир. р-ра щавелевой к-ты или HBr (к-та) переведен в соответствующую соль. Na-соль I получена действием CH_3ONa на I в II или в спирте или действием 50%-ной NaOH в II. Получены оксалаты (указаны выход в процентах и т. пл. в °C): *п*-(β-диэтиламиноэтокси)-фенилстирилкетона, 59,7, 152—153 (из сп. + эф.) (бромгидрат, —, 170—172 (из сп.)); *п*-β (диэтиламиноэтокси)-фенил-2,4-дихлорстирилкетона, 77,4 91—93° (из сп.), после нескольких дней сушки на воздухе т. пл. 126—129° (бромгидрат. 40, 191—194 (из сп.)); *м*-(β-диэтиламиноэтокси)-фенил-2,4-дихлорстирилкетона 48,6, 148—151° (из водн. сп.); *м*-(β-диэтиламиноэтокси-фенил-2-хлорстирилкетона (71,8, 121—124°) из изо-C_3H_7OH) и *о*-(β-диэтиламиноэтокси)-фенилстирилкетона (37,3, 113—114° (из сп.), а также бромгидраты *п*-(β-диэтиламиноэтокси)-фенил-*п*-метоксистирилкетона 34,8, 134—136° (из сп.), *п*-(β-диэтиламиноэтокси)-фенил-2- хлорстирилкетона, 71,8, 197—199° (из водн. сп.); *п*-(β-диэтиламиноэтокси) фенил - 3 нитростирилкетона 42,9, 202 — 204° (из CH_3OH + сп.) и *п*-(β - диэтиламиноэтокси) - фенил - *п* - хлорстирилкетона 88,5, 165 — 166° из сп.). К взвеси Na-соли *п* - оксифенилстирилкетона (кетон — IV), полученной из 0,15 моля IV, 0,155 моля CH_3ONa в 350 *мл* II, прибавили 0,177 моля γ-морфолинилпропилхлорида. После 18-часового кипячения получили 44,5 *г* неочищ. *п*-[γ-(4-морфолинил)-пропокси]-фенил-стирилкетона, т. пл. 89—91° (из сп.), цитрат, т. пл. 151—153° (с разл.). Аналогично получены (указаны выход в процентах и т. пл. в °C): *п*-(γ-(1-пиперидил)-пропокси]-фенилстирилкетон, 80,6, 58—62° (из сп.) (цитрат, т. пл. 109—113 с разл.); 6*п*-(γ-диэтиламинопропокси)-фенилстирилкетон, 91,8, —, (цитрат, т. пл. 142—143° с разл.); *п*-(β-диметиламиноэтокси)-фенилстирилкетон, 91,5, 67,5—70° (цитрат, т. пл. 132—134°). Некоторые исходные I синтезированы по следующей методике: к 10 *г* в 100 *мл* воды при 30° прилили 0,1 моля *п*-оксиацетофенона и затем 0,1 моля 2,4-дихлорбензальдегида. После 20-часового перемешивания (комн. т-ра) р-р вылили в 2 *л* воды и подкислили по конго HCl (к-та), выпавший 4-оксидифенил-2,4-дихлорстирилкетон отфильтровали, т. пл. 175—176° (из CH_3OH). Аналогично получены (указаны т. пл. в °C): *п*-оксифенил-*п*-хлорстирилкетон, 188—199° (из сп.); *п*-оксифенил-*м*-нитростирилкетон, 228—230 (из воды); *м*-оксифенил-2,4-дихлорстирил-кетон, 121—124 (из водн. CH_3COOH). Для выделения *м*- и *п*-оксифенил-2-хлорстирилкетона т. пл. соответственно 170° (из сп.) и 115—117° (из водн. CH_3COOH) применяли вместо HCl (к-та) CO_2. Полученные аминокетоны обладают фунгицидными и протозооцидными свойствами (напр., против *Trichophyton mentagrophytes*, *Microsporon lanosum* и *Trichomonas vaginalis*), а также лечащим действием. А. Грапов

51856 П. Метод получения гербицидных препаратов с незначительной огнеопасностью. содержащих хлораты (Verfahren zur Herstellung von Chlorat enthaltenden Unkrautvertilgungsmitteln mit verringerter Feuergefährlichkeit) [Borax Consolidated Ltd.]. Пат. ФРГ 945664, 12.07.56

Для получения гербицидных препаратов водн. р-р $NaClO_3$ (I) и боратов [$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (II), $N_2B_4O_7 \cdot 5H_2O$, $Na_2B_4O_7 \cdot 2H_2O$ или их смеси с H_3BO_3 (III)], взятых в определенном соотношении, испаряют в токе горячего воздуха (500—550°). Из 21,5% I, 36,8% II, 25,6% III и 15,7% H_2O получен продукт, содержащий 34,93% I, 10, 45% Na_2O, 46,97% B_2O_3 и 7,65% H_2O, $d = 0,52$. В других препаратах отношение I: $Na_2B_4O_7$=1 : 1,5 ÷ 3. А. Грапов

51857 П. Способ стерилизации почвы. Эмонд, Арнот (Soil sterilizing procedure. Emond Robert E., Arnot James) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2541550, 10.04.56

Для стерилизации почвы ее последовательно обрабатывают 10—20%-ными водн. р-рами тетрабората Na (I) или твердым пента- или декагидратом I, а затем нефтепродуктом (II) типа ароматич. крекированных газойлей, кипящих в интервале т-р 205—304°, или типа жидких асфальтовых битумов с вязкостью по Сейболту-фурол 8—100 сек. при 28°. При расходе I 900—9000 *кг/га* и II — 225—22 500 *л/га* обеспечена стерилизация почвы на длительное время. I можно также вводить предварительно в ароматич. II или битумный материал. Раздельное применение для борьбы с сорняками I или II неэффективно так же, как и одновременное применение II с другими стерилизаторами почвы. Л. Херсонская

51858 П. Эфиры α,α-дихлорпропионовой кислоты и многоатомных спиртов. Браст, Сенкбейл (α,α-Dichloropropionic acid esters of the polyhydric alcohols. Brust Harry F., Senkbeil Herman O.) [The Dow Chemical. Co.]. Пат. США 2734075, 7.02.56

При р-ции α,α-дихлорпропионовой к-ты (I) с многоатомными спиртами, напр., этиленгликолем (II), про-

пиленгликолем (**III**), бутиленгликолем, глицерином (**IV**), эритролом (**V**), пентаэритролом (**VI**), диэтиленгликолем, триэтиленгликолем (**VII**), дипропиленгликолем, трипропиленгликолем, ди-(триметилен)гликолем, три-(триметилен)гликолем (**VIII**), 1-(2-оксиэтокси)-пропанолом-2(**IX**), оксиэтоксиэтоксипропанолом, оксиэтоксипропоксипропанолом, оксипропоксиэтоксипропанолом, оксиэтоксипропоксиэтинолом и др. при 75—180° образуются соответствующие эфиры. Р-цию можно проводить в присутствии катализаторов этерификации (напр., H_2SO_4) и желательно в несмешивающихся с водой р-рителях (напр. CH_2Cl_2, C_6H_5Cl, $C_6H_5CH_3$). Смесь 1,5 молей **II** и 3,1 молей **I** нагревают 0,5 час. при 125°, после чего под уменьшенным давлением т-ру постепенно повышают до 160° и нагревают до прекращения отгонки воды, остаток фракционируют, получают *бис*-(α,-α-дихлорпропионат) **II**, т. кип. 125—129,5°/2,2 *мм*, т. зам. 16°. Смесь 1,5 молей **III**, 3 молей **I** и 300 *мл* CH_2Cl_2 нагревают 40 час. при 100—121° (при этом отгоняется вода и CH_2Cl_2, CH_2Cl_2 отделяют и возвращают в реакционную смесь), получают *бис*-(α,α-дихлорпропионат) **III**, т. кип. 120—120°/1 *мм*, $n^{25}D$ 1,4711. Подобным образом проведены следующие р-ции (перечислены: взятый спирт, его кол-во в молях, кол-во **I** в молях, кол-во CH_2Cl_2 в *мл*, т-ра р-ции в градусах, время р-ции в часах, т. кип. в *град/мм* полученного *бис*-, три- или тетра-(α, α-дихлорпропионата): пропандиол-1,2 (**X**), 1,5, 3, 300, 98—100, 22, 127—134/2; **X**, 1,2, 350, кипячение, 20, —; дипропиленгликоль $n^{25}D$ 1,439, содержащий 60% 2-(2-оксипропокси)-пропанола-1 (**XI**); 35% 1-(2-оксипропокси)-пропанола-2 (**XII**) и 5% 2-(2-окси-1-метил-этокси)-пропанола (**XIII**), 1,2, 200, 119—143, 38, 128—133/1, $n^{25}D$ 1,4624 (смесь эфира **I** с **XI** и **XII**); **VII**, 0,5, 1,025, 200, 100—111,20, 190—195/4; бутандиол-2,3, 1,2,200, 112—131, 38, —, $n^{25}D$ 1,4620; **VIII** 1,2,300, 100—121, 40, —; **VI**, 1, 4,300, 110—120, 39, т. пл. 116—120°, **V**, 1, 4,4, 300, 110—120, 39, —; **IV**, 1, 3,05, 300, 113—142, 46, 167—170/0,4—0,6. Полученные эфиры эффективны как гербициды и могут быть применены в виде дустов или водн. эмульсий и дисперсий с добавками эмульгаторов и диспергаторов. Исходные ди- и триэтиленгликоли получают 1/2-часовым нагреванием смеси **II** и окиси этилена (**XIV**) при 170° и 13 *атм* в присутствии катализатора (H_2SO_4 или $NaOH$); **XII** получен из **X** и окиси пропилена (**XV**) в присутствии $NaOH$; из 1-метоксипропанола-2 и **XV** в присутствии щел. катализаторов образуется 1-(2-метоксиизопропокси)-пропанол-2, который при нагревании с HBr (газ) дает **XI**; **XIII** синтезирован при действии $LiAlH_4$ на диэтиловый эфир димолочной к-ты; триалкиленгликоли пропиленовой серии получены при р-ции дипропиленгликолей этой серии с **XV** в присутствии $NaOH$; ди- и триалкиленгликоли триметиленовой серии получены при нагревании **III** с дегидратирующими катализаторами (напр., J_2) при 175° с непрерывной отгонкой воды; смешанные гликоли могут быть получены при р-ции гликолей с **XIV** и **XV**.

Г. Швехгеймер

51859 П. Гербицид. Тинкнелл, Кресент (Unkrautbekämpfungsmittel. Tincknell Raymond Charles, Crescent Baring) (Monsanto Chemicals Ltd.). Пат. ФРГ 949436, 20.09.56

В качестве гербицида патентуется 2,4-дихлор-5-метилфеноуксусная к-та (**I**), ее Na^-,K^-, NH_4^-, ди- и триметил-, ди- и триэтанол- и моноизопропиламинные соли, а также метиловый, этиловый, пропиловый и изопропиловый эфиры. К р-ру 413 *г* 2,4-дихлор-5-метилфенола и 93,3 *г* $NaOH$ в 230 *мл* воды при 90° прибавили в течение 4 час. р-р 222 *г* $ClCH_2COOH$ и 93,3 *г* $NaOH$ в 432 *мл* воды и в течение следующих 4 час. 700 *мл* воды. Na-соль **I** отфильтровали, суспендировали в 1000 *мл* воды и после обработки 300 *мл* HCl получили 436,5 *г* **I**, т. пл. 143°. Экстракцией маточника петр. эфиром выделили еще 62 *г* неочищ. **I**. Применяют **I** в виде водн. суспензий (1 ч. **I** × 15 ч. сульфированного касторового масла + 200 + 1000 ч. воды или 1 ч. **I** + 20 ч. эмульгатора на основе Na-солей высокомолекулярных арилалкилсульфонатов + 1000 ч. воды) или 1%-ного дуста на тальке. Диэтиламинную соль **I**, полученную действием 6 *г* $(C_2H_5)_2NH$ на взвесь 20 *г* **I** в 74 *мл* воды, применяют в виде 1%-ного водн. р-ра, Na-соль **I** — в виде 0,2%-ного р-ра. Азеотропной этерификацией 235 *г* **I** 175 *мл* изопропанола в присутствии 2 *г* H_2SO_4 в 100 *мл* бензола получили 251 *г* неочищ. изопропилового эфира **I** (**II**), а после очистки 137 *г* **II**, т. пл. 40—41°. **II** можно применять как гербицид самостоятельно или в смеси с C_6Cl_5OH (**III**). Препарат из 1 ч. **II**, 1 ч. **III**, 15 ч. луброля (продукт конденсации окиси этилена с жирными спиртами) и 40 ч. праполина КЕВ (смесь жидких углеводородов) применяют в виде 1%-ной водн. дисперсии. Сравнение действия 1%-ных р-ров **III**, изопропиловых эфиров 2,4-Д и 2,4,5-Т (**IV** и **V**) в алкилнафталинах на дикую малину, ежевику, ясень, клен показало, что **III** обладает большей широтой действия, чем **IV** и **V**.

А. Грапов

51860 П. Соли алкиламинов и α-2,4,5-трихлорфеноксипропионовой кислоты (Alkylamine salts of α-2,4,5-trichlorophenoxypropionic acid) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 731902, 15.06.55

Соединения ф-лы $2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OCH(CH_3)COONH(R)_2R'$ (где R—H или алкил, содержащий 1—4 атомов C; R′—алкил, содержащий 1—4 атомов C) получают р-цией одного моля α-2,4,5-трихлорфеноксипропионовой к-ты (**I**) с $\geqslant$1 молем (лучше 2—20 молей) амина ф-лы $(R)_2R'N$ (R и R′ то же, что выше). **I** получают подкислением Na-соли **I**, синтезированной из $CH_3CHClCOONa$ и $2,4,5\text{—}Cl_3C_6H_2ONa$. В примерах соли **I** с $(CH_3)_2NH$, CH_3NH_2, *изо*-$C_3H_7NH_2$, (*изо*-C_3H_7)$_2$NH, $(CH_3)_3N$ и *втор*-$C_4H_9NH_2$; также упоминаются соли **I** с $(C_2H_5)_2NH$, (*изо*-C_4H_9)$_2$NH, $(C_4H_9)_2NH$, *н*-$C_3H_7NH_2$, *изо*-$C_4H_9NH_2$, $(C_4H_9)_3N$ и $(C_2H_5)_3N$. Эти соли могут быть использованы как составляющие смесей для регуляторов роста растений.

Г. Швехгеймер

51861 П. Получение ингибитора роста растений. Доп, Оцука, Ямагути (植物體の生長抑制劑の製造方法.土肥忠博,大塚正富,山口彰之)[大塚化學藥品株式會社, Опука кагаку якухин кабусики кайся]. Японск. пат. 9098, 14.12.55

Устойчивые водн. р-ры солей гидразида малеиновой к-ты (**I**) получают добавлением к исходным р-рам небольших кол-в первичных, вторичных, третичных аминов, этаноламина (**II**) или едкой щелочи. Примеры: 1) смесь (в *г*): **I** 112, 80%-ного $N_2H_4 \cdot H_2O$ 62,5 и дистил. воды 138,7 нагревают 1 час при 100—110°, воду выпаривают и в остатке получают N_2H_4-соль **I**, т. пл. 158—159°, водн. р-р которой устойчив в присутствии 5% **II**; 2) смесь (в *г*): ангидрида малеиновой к-ты 98, дистил. воды 922, гидразинсульфата 260 нагревают 1 час при 100—110°, затем добавляют 160 *г* $NaOH$, нагревание продолжают до полного растворения осадка и к полученной смеси прибавляют 5% **II**.

М. Гусев

51862 П. Хлортолилоксиэтилфосфаты (Chlorotoloxyethyl phosphates) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 734824, 10.08.55

При действии $ClCH_2CH_2OH$ или $BrCH_2CH_2OH$ на эквимолекулярное кол-во щелочно-металлич. соли 4-хлор-*о*-крезола образуется 2-(4-хлор-*о*-толилокси)-этанол (**I**). Кипячение 1 моля **I** с 2—5 молями $POCl_3$ при 40—80° (лучше в р-ре CCl_4) и последующей отгонке $POCl_3$ дает *о*-CH_3- *п*-$ClC_6H_3OCH_2CH_2CH_2OP(O)Cl_2$, который при действии воды превращается в *о*-CH_3-, *п*-$ClC_6H_3OCH_2CH_2OP(O)(OH)_2$ (**II**); **II** при обработке стехиометрич. кол-вом щел. металла, щел-зем. металла $Mg(OH)_2$ или $MgCO_3$ дает соответствующую соль **II**.

Даны примеры получения ди Na-, Ca-, K- и Mg-солей II. Эти соли используют для подавления прорастания семян сорняков. Г. Швехгеймер

См. также: Инсектициды: синтез 51198—51201, 53376, добавление к удобрениям 51802; противомольный состав 52492; инсектициды в пищевых продуктах 53252. Регуляторы роста 53363; 16637—16639Бх. Дефолианты 16636Бх

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОИЗВОДСТВА. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ. ХИМИЧЕСКИЕ ИСТОЧНИКИ ТОКА

Редактор *М. М. Мельникова*

51863. **Двуокись марганца для химических источников тока. Лей** (Magnanese dioxide for primary batteries. Lay J. O.), Chem. and Process Engng, 1956, **37**, № 11, 389—391 (англ.)

Рассмотрены дополнительные сырьевые источники получения (MnO_2) для пром-сти гальванич. элементов в связи с ростом потребления марганцовых руд металлич. пром-стью. Приведена таблица годовой добычи марганцовых руд различными государствами (за 1954 г.). Дан обзор хим. и электрохим. методов получения высококачеств. MnO_2 из низкосортных руд; приводятся общие методы контроля качества MnO_2. Указаны основные направления необходимых исследований этого вопроса и перспективы развития методов получения марганцовых руд в будущем. Л. Ельцова

51864. **Работа аккумуляторных батарей при их параллельном соединении. Клеричи** (Funzionamento in parallelo di batterie di accumulatori. Clerici Guido), Elettrificazione, 1956, № 8, Elettrochimica, 63—64 (итал.)

Рассматривается случай параллельного соединения аккумуляторов в батарее, которое применяется только в том случае, когда последовательное соединение невозможно. Выведены ф-лы для подсчета ориентировочных значений величин силы тока и напряжения батареи в период разрядки и зарядки. Я. Лапин

51865. **Приготовление порошка для отрицательных пластин кадмиевых и никелевых щелочных батарей электролитическим методом. Гао Юй-юй** (鎘, 鎳 鹼 性 蓄 電 池負極粉製造——混合液電解法. 高興械), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1956, № 8, 432 (кит.)

51866. **Падение напряжения между электродами в электролизере для получения натрия. Ямагути, Йосикава, Кобаяси, Сэйдзи** (再びソーダ電解槽の極間電壓降下について・山口寛，吉川英夫，小林鷹[illegible]郎，清治滿），電氣試驗所彙報, Дэнки сикэнсё ихо, Bull. Electrotechn. Lab., 1956, **20**, № 4, 263—271, 310 (японск.; рез. англ.)

Изучено сопротивление электролита между Hg и различными (по форме и способу изготовления) графитовыми электродами методом переменного тока. Перенапряжение рассчитано из напряжения на электролизере, потенциала разложения и падения напряжения в электролите и проводниках. На основании эксперим. данных выведено практич. ур-ние для расчета падения напряжения в электролите и перенапряжения для 6 видов электродов. Ур-ние Нора не совпадает с полученным практич. ур-нием по величине падения напряжения и перенапряжения, но согласуется по сумме их в пределах практич. условий работы. З. Соловьева

51867. **К изучению кинетики разложения амальгамы натрия в растворах NaOH. Калистру, Попович, Леонте, Хершкович** (Contribuţuni la studiul cineticei descompunerii amalgamuţiui de sodiu in soluţii de hidroxid de sodiu. Calistru Const, Popovici Aurel, Leonte Cornelia, Herscovici Mayer), Studii şi cercetări stiint., 1954, **5**, № 1—2, 197—213 (рум.; рез. русск., франц.)

Исследовано влияние карбида кремния на процесс разложения амальгамы натрия (I) при одновременном выявлении кинетики разложения последней в р-рах NaOH. Для выявления механизма разложения I водой и различными р-рами NaOH использовался гальванич. элемент — Pt р-р NaOH/ амальгамный электрод /растворимый анод. Сосуд емк. 200 *см*³ содержал 66 *г* амальгамы поверхностью 710 *мм*², поверхность индеферентного электрода 135 *мм*², расстояние между электродами 3—6 *мм*. Конц-ия I определялась путем ее разложения 0,05 н. HCl и последующим титрованием избытка к-ты 0,05 н. NaOH в присутствии метилоранжа. Кол-во электрохимически растворенного Na высчитывалось по поверхности, ограниченной кривой изменения *D* от времени. Кривые, полученные измерением э. д. с. элемента для разб. и конц. NaOH и воды при т-ре 25°, характеризуются наличием трех участков: 1-й из них, соответствовавший разложению I, показывает постоянство э. д. с. во времени благодаря достаточной скорости диффузии атомов Na из р-ра в амальгаму, непрерывно замещающей кол-во растворенного Na в поверхностном слое; 2-й участок соответствует резкому снижению значения э. д. с., т. е. хим. растворению, что объясняется изменением, происходящим в поверхностном слое по отношению к общей массе I, обедненной атомами Na; 3-й горизонтальный участок соответствует равновесию между конц-ией Na в поверхностном слое и общей его конц-ией в I и в р-ре NaOH, на этом участке скорость хим. растворения амальгамы, очень незначительна. Кривые изменения *D* во времени коротко замкнутого элемента состоят из четырех участков; это показывает, что механизм разложения амальгамы аналогичен наблюдаемому при непосредственном разложении I р-ром NaOH. Увеличение т-ры, давления, наложение переменного тока, а также природа электрода, т. е. факторов, уменьшающих перенапряжение водорода, способствуют увеличению скорости хим. разложения I. На основе полученных кривых для электродов из карбида Si и графита, а также анализа содержания Na в амальгаме, были выявлены три средние скорости разложения I: общая (СО), хим. (СХ) и электрохим. (СЭ). СО падает с увеличением конц-ии р-ра NaOH и растет с т-рой. СХ при комнатной т-ре и разб. р-ре NaOH в 2 раза превышает СО для графитового анода и в три раза — для анода из кремния. СЭ во всех случаях больше для электрода из карбида Si, чем для графита. Наибольшее кол-во I разлагается химически. Кол-во Na, оставшегося в амальгаме после периода химич. растворения, зависит от толщины слоя. Уменьшение ее толщины сокращает конечное время разложения I. Частичная или полная замена графита карбидом увеличивает скорость разложения I. Я. Матлис

51868. **Изучение нагревания раствора при электролизе. Мицуи, Сато** (電解加熱法の研究. 三井壽雄，佐藤敏一），自動車技術，Дзидося гидзюцу, 1956, **10**, № 9, 279—285 (японск.)

Рассматриваются вопрос о нагревании катода при электролизе и о зависимости нагрева от напряжения на ванне, кол-ва проходящего тока, формы и размеров электродов, состояния поверхности катода и вопрос о возможности практич. использования нагрева катодов. В результате ряда опытов было установлено, что нагрев катода почти совершенно не зависит от формы анода, но зависит от глубины погружения электродов в электролит, от состояния площадей анода и катода, от состояния поверхности катода. М. Гусев

51869. **Теория электроосаждения сплавов. Пьонтелли** (Teoria dell'elettrodeposizione di leghe.

Piontelli Roberto), Rend. Ist. lombardo sci. e lettere. Cl. sci. mat. e natur., 1954, **87**, № 4, 453—472 (итал.; рез. англ.)

Развивается и обсуждается теория электроосаждения сплавов. Подробно обсуждается эффект «термодинамич. деполяризации» при образовании смешанных фаз вместе с кинетикой процесса подачи реагирующих в-в к поверхности электрода. Применены результаты недавно развитой теории электрохим. поведения металлов. Библ. 8 назв. З. Соловьева

51870. **Контроль плотности тока в ячейке Хулла.** **Кальво** (El control de la densidad de corriente y la celula de Hull. Calvo Julian V.), Ingenieria quim., 1956, **6**, № 2, 50—72 (исп.)

51871. **Влияние задней стенки электролизера на распределение электрического тока. Хинэ** (電流分布におよぼす電解槽後壁の影響. 日根文男), 工業化学雑誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1956, **59**, № 8, 875—878 (япон.)

Рассматривается вопрос о влиянии задней стенки электролизера на распределение электрич. тока в ванне и даются расчеты задней стенки электролизера, но по заявлению самого автора, эти расчеты являются чисто эксперим. и вряд ли могут служить руководством при расчетах и проектировании электролизеров. М. Гусев

51872. **Гидропескоструйная очистка. Соловьев А. П.**, Литейное произ-во, 1955, № 3, 10—13

51873. **Гидрополировка. Скуибб, Холл** (Gyrofinishing. Squibb George R., Hall Fred T.), Metal Ind., 1956, **89**, № 16, 333—335 (англ.)

Гидрополировка — процесс шлифовки и полировки металлич. поверхностей в массе чистого абразива. Эта масса абразива приводится во вращательное движение, и частицы материала, увлекаемые общим потоком, оказывают шлифующее или полирующее действие. Гирополировка успешно применяется для отделки отдельных деталей, которые затем подвергаются декоративному покрытию. И. Ерусалимчик

51874. **Электролитическое обезжиривание в нейтральных растворах. Детнер** (Was ist elektrolytische Neutral-Entfettung? Dettner Heinz W.), Ind.-Anz., 1956, **78**, № 92, 1373—1374 (нем.)

Рекомендуется применять электролитич. обезжиривание в нейтр. р-рах, обладающих достаточной электропроводностью. Для обезжиривания рекомендуется напряжение 8—12 *в*, D = 8—15 *а/дм²*. Для латуни и полированных изделий требуется более высокое напряжение, чем для стали. Время обработки 1—3 мин. Применение нейтр. обезжиривающих ванн исключает необходимость нагрева и устройств для бортовой вентиляции, контроль за ними значительно проще. Рекомендуется не допускать вспенивания путем применения спец. сеток. Нейтр. ванны для обезжиривания не ядовиты. В этих ваннах можно обезжиривать все металлы. А. Липин

51875. **Травление металлов. Вернер** (Ätzen von Metallen. Werner E.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1955, **45**, № 12, 586—587 (нем.)

51876. **Процесс удаления окалины с помощью гидрида натрия. Тейлор** (Sodium hydride descaling process. Taylor W. F. S.), Metal Treatm. and Drop Forging, 1956, **23**, № 134, 465—468 (англ.)

Описывается процесс удаления окалины с поверхности различных металлов путем обработки этих металлов в 1,5—2%-ном р-ре NaH в расплавленном NaOH при т-ре ~350°. Так как NaH является сильным восстановителем, он легко восстанавливает до металла окислы Ni, Cr, Fe, Ti и ряда других металлов, поэтому этот процесс весьма успешно применяется для очистки поверхности перечисленных металлов и их сплавов. Обработке NaH не могут быть подвергнуты металлы, взаимодействующие с раплавленной щелочью, и металлы, т-ра плавления которых ниже т-ры плавления NaOH. И. Ерусалимчик

51877. **Механизация при эмалировании, травление и предварительная обработка. Стак** (Mechanization in enamelling: a symposium pickling and pre-treatment. Stack J.), Metal Finish. J., 1956, **2**, № 22, 373—375, 379 (англ.)

Рассматриваются вопросы механизации процессов травления и обработки поверхности перед эмалированием. Для продвижения обрабатываемых предметов предлагаются 4 типа конвейеров, в зависимости от применяемого процесса. Механизация улучшает качество обработки поверхности и значительно удешевляет ее. Т. Фабрикант

51878. **Электронномикроскопическое исследование электролитически полированных поверхностей металлов. II. О влиянии электрохимических условий на электронномикроскопическую картину анодноополированной меди и латуни. Поппа, Шпен** (Elektronenmikroskopische Untersuchung electrolytisch geglänzter Metallcberflächen (II). Zum Einfluß der elektrochemischen Bedingungen auf das elektronenmikroskopische Bild von anodisch geglänztem Kupfer und Messing. Poppa H., Spähn H.), Metallcberfläche, 1956, **10**, № 12, 358—365 (нем.)

Исследовалось влияние режима электрополировки на электронномикроскопич. картину состояния поверхности меди и латуни. В качестве электролита применялись водн. р-ры CrO_3 (Оптимальный состав электролита 50—60 вес.% CrO_3, т-ра 25°). Образцы полировались при определенных значениях потенциала, соответствующих отдельным участкам на кривой зависимости анодного потенциала от плотности тока. Указанные кривые имеют характерный для процесса электрополировки горизонтальный участок, который наиболее отчетливо выражен для электролитов, содержащих 30—50 вес. % CrO_3. Появление или отсутствие горизонтального участка на кривой зависит, кроме всех прочих условий, также от схемы электрич. цепи и методики снятия кривых. Анодное растворение при потенциалах до появления горизонтального участка сопровождается сильным травлением поверхности, которое легко обнаруживается с помощью обычного микроскопа. При электрополировке в области горизонтального участка получается большое разнообразие тончайших структур травления, которые могут быть обнаружены лишь с помощью электронного микроскопа (метод снятия реплик с поверхности). Особенно характерны структуры, имеющие некоторое сходство с ячеистой структурой поверхности алюминия после удаления анодной пленки. Рассматривается также акцепторная теория электрополировки Эдвардса и Вагнера применительно к условиям полирования в указанном электролите. В качестве акцепторов в данном случае могут служить молекулы воды в отличие от водн. р-ров H_3PO_4, где акцептором является ион PO_4^{3-}. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 35029. П. Щиголев

51879. **Области применения электрополировки в технике. Современное состояние техники. Часть II. Мондон** (Die technischen Anwendungen des Elektropolierens. Augenblicklicher Stand der Technik. Teil II. Mondon R.), Metalloberfläche, 1956, **10**, № 12, 376—380 (нем.)

Обзор. Библ. 11 назв. Предыдущее сообщение см. 1957, 23837. П. Щиголев

51880. **Исследование процесса анодного пассивирования алюминиевых сплавов. Сообщение 4. Электропроводность анодно-формированных окисных пленок. Богоявленский А. Ф., Ишкин А. З.**, Тр. Казанск. авиац. ин-та, 1956, **31**, 113—126

Методом «прямого отсчета» исследована электропроводность анодных окисных пленок на Al, полученных

в следующих электролитах: 20%-ная H_2SO_4, 9,5%-ный р-р CrO_3, 3%-ная $H_2C_2O_4$, 5%-ный р-р Na_2CO_3. Анодирование в указанных электролитах производилось при стандартном режиме. Метод «прямого отсчета» состоит в том, что сила тока, протекающего через пленку, определяется непосредственно по отклонению луча высокочувствительного гальванометра, включенного в измерительную цепь (чувствительность равна 3,4675·$\cdot 10^{9}$ *а/мм*). В области слабых полей искомое сопротивление определялось по закону Ома. Ввиду того, что анодные окисные пленки обладают эффектом полярности, определение их электропроводности проводилось как при анодном (+), так и при катодном (—) включении образцов. Электропроводность (l) пленок, полученных в указанных электролитах, может быть охарактеризована следующим рядом: $l_{CO_3^{2-}} > l_{CrO_4^{2-}} > l_{SO_4^{2-}} > l_{C_2O_4^{2-}}$. Сопротивление анодных пленок характеризуется следующими величинами: $R_{C_2O_4^{2-}} = 8 \cdot 10^6$, $R_{SO_4^{2-}} = 6 \cdot 10^6$, $R_{CrO_4^{2-}} = 3 \cdot 10^6$, $R_{CO_3^{2-}} = 2 \cdot 10^6$ *ом* (анодное включение образцов). Изучено изменение сопротивления анодных пленок после наполнения их в дистилл. воде в течение 30 мин. при различных т-рах. Установлено, что электропроводность пленки, полученной в р-ре Na_2CO_3, повышается до 90% в зависимости от т-ры. Электропроводность пленок, полученных в других электролитах, после наполнения в воде понижается, причем максимум понижения соответствует определенным т-рам наполнения (для сернокислого электролита эта т-ра равна 30°, для остальных 40—50°). Высказано предположение о связи электропроводности пленок с их старением, гидратацией стенок пор пленки и «вымыванием» ионов из мицелл пленки. Исследовано влияние на электропроводность анодных окисных пленок наполнения их красителем («анилиновый черный для домашнего крашения»). Установлено, что электросопротивление пленок, полученных в р-ре Na_2CO_3, после окрашивания уменьшается, а пленок, полученных в р-рах H_2SO_4 и CrO_3, возрастает в 15—20 раз. Особенно сильное возрастание сопротивления наблюдается для пленок, полученных в р-ре $H_2C_2O_4$. При этом поведение пленок в электрич. поле приближается к поведению в нем диэлектриков ($R \geqslant 10^{12}$ *ом*). Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1954, 28573.

П. Шиголев

51881. **Растрескивание анодированных поверхностей алюминиевых сплавов, подвергающихся действию повышенных температур. Л е л о н, Э р а н г е л ь** (Le faiençage des surfaces en alliage d'aluminium traitées par oxydation anodique brillante et soumises a des échauffements. L e l o n g P i e r r e, H é r e n g u e l J e a n), Rev. aluminium, 1956, **33**, № 236, 923—930 (франц.; рез. англ., исп.)

Использование отражателей из чистого Al и его сплавов с Mg при нагреве ИК-лучами часто приводит к растрескиванию окисной анодной блестящей пленки вследствие ее нагрева до 150—200°. Установлено, что растрескивание обусловливается различными коэфф. расширения металла и окисной пленки и зависит от структуры Al_2O_3 и в особенности от степени ее гидратации. Дегидратация пленки при ее нагреве и, в особенности, различная степень дегидратации, меняющаяся по толщине пленки, играет при этом важную роль и зависит от метода анодной обработки и способа уплотнения пленки. Высказано предположение, что пленки Al_2O_3, наименее подверженные растрескиванию, должны иметь структуру средней степени компактности. При высокой степени компактности образуются трещины, вызывающие местные деформации сердцевины металла, т. е. изменение профиля поверхности. Недостаточная компактность может вызвать сильные хим. воздействия по крайней мере на свободную поверхность, что вызывает в конечном итоге дегидратацию нагретой пленки и ее растрескивание. Опыты показали, что отражатели, сохраняющие свои качества в течение нескольких тысяч часов работы при разогреве до 250°, могут быть получены блестящим анодированием в обычном сернокислотном электролите, содержащем 100—180 *г/л* H_2SO_4 при т-ре 15—20°, $D_а$=0,75 и 1,5 *а/дм²*, при соблюдении следующих условий: 1) применение в качестве материала сплава A9G1 или A9G3 (использование A9 не рекомендуется для этих целей); 2) ограничение толщины анодной пленки до 8—12 μ; 3) отказ от наполнения пленки в кипящей воде и использование для этой цели дисперсной эмульсии эфиров жирных к-т.

А. Матлис

51882. **Исследования в области химической полировки алюминия. Л а т т е й, Н ё й н ц и г** (Entwicklungen auf dem Gebiet des chemischen Glänzens von Aluminium. L a t t e y R., N e u n z i g H.), Metallobərfläche, 1955, **9**, № 7, 97(A) — 103 (A) (нем.)

51883. **Некоторые способы определения качества анодных пленок, полученных по способу «Eloxal». Б а у м а н, Л а т т е й** (Einige Verfahren zur Bestimmung der Güte von Eloxalschichten. B a u m a n n F., L a t t e y R.), Aluminium (Düsseldorf), 1955, **31**, №, 5, 199—204 (нем.; рез. франц., англ.)

51884. **Окраска анодированного алюминия неорганическими красителями. Х е р м а н, Х ю б н е р** (Färbən von anodisch oxydiertem Aluminium mittels anorganischer Pigmente. H e r r m a n n E., H ü b n e r W.), Aluminium suisse, 1955, **5**, № 4, 134—138 (нем., франц:)

51885. **Отделка алюминия. Б р е й с** (Finishes for aluminium. B r a c e A. W.), Engrs' Digest, 1955, **16**, № 5, 244—247, 252 (англ.)

51886. **Электрохимическая заточка цилиндрических тел. Р у д а к о в Г. П.,** Сб. работ. студ. науч. о-ва Пензенск. индустр. ин-та. Пенза, 1955, 85—94

51887. **Электролитическое покрытие стальной проволоки и водородная хрупкость. Х и г у т и** (鋼線の電氣メッキと水素脆性. 樋口正紀), 金屬表面技術, Киндзоку хёмэн гидзюцу, Metal Finish. Soc. Japan, 1956, **7**, № 4, 28—31 (японск.; рез. англ.)

Был изучен вопрос о причинах возникновения водородной хрупкости, возникающей при электролитич. покрытии металлов. В результате ряда опытов со стальной проволокой (содержащей 0,7% C) диам. 3,74 *мм* было установлено, что водородная хрупкость возникает не столько в результате самого процесса электролитич. покрытия, сколько в результате предварительной обработки проволоки. Водородная хрупкость металла может быть в какой-то мере предотвращена при условии правильной предварительной обработки.

М. Гусев

51888. **Серебрение медной проволоки, ее изготовление и испытание. К е й л ь** (Versilberte Kupferdrähte, ihre Herstellung und Prüfung. K e i l A.), Metallobərfläche, 1956, **10**, № 11, 327—329 (нем.)

Способ гальванич. серебрения в последнее время широко применяется вследствие дешевизны и значительной производительности. К недостаткам этого способа относится значительная пористость покрытия и более слабое, чем при плакировании, сцепление с основой. Толщина покрытия составляет 30μ на проволоке (диам. ~1,5 *мм*). При серебрении плакированием, особенно при повышенной т-ре, имеет место диффузия кислорода воздуха через слой Ag и образование окислов. Слой, содержащий окислы, хрупок и при изгибе образца ломается. В связи с этим рекомендуется производить термообработку в нейтр. атмосфере или вакууме. В то время как при гальванич. серебрении прочность сцепления зависит от подготовки поверхности. Описаны методы испытания сцепления.

А. Липин

51889. Электроосаждение селена. Х и р а с а в а (セレニウムの電着に關する研究. 平澤良介), 日本鑛業會誌, Нихон коге кайси, J. Mining Inst. Japan, 1956, **72**, № 815, 255—257 (японск.)

В качестве электролита использовался р-р H_2SeO_3 (5 *M*), катод и анод — Pt-стержни длиной 62 *мм*, диам. 1 *мм*. Se осаждался в виде порошка от ярко-красного до темно-бурого цвета. Это аморфный красный Se. Добавки HNO_3 и H_2SO_4 (0,5—1,2 н.) снижают напряжение на ванне с 3,5 до 2,5 *в*, повышают электропроводность р-ра и уменьшают катодный потенциал. Приведены поляризационные кривые при различных т-рах и добавках. Добавки H_2SO_4 и HNO_3 дают возможность получать тонкие, гладкие, золотистые пленки Se. Металлич. Se получается при т-ре $>60°$, ниже 30° осаждаются различные модификации аморфного Se. М. Гусев

51890. Значение марганца, полученного электролитическим путем в производстве металлов. Б а к н а л (Role of electrolytic manganese in the metal industries. B u c k n a l E. H.), Bull. India Sec. Electrochem. Soc., 1956, **5**, № 3, 56—57 (англ.)

51891. Электролитические осадки родия. Э г р е (Dépots électrolytiques de rhodium. E g r é M. P.), France — inds, 1956, **3**, № 19, 21—23 (франц.)

Рассматриваются свойства, применение и получение Rh-покрытий. З. Соловьева

51892. Электролитическое осаждение олова при изготовлении жести. Ф р е н к е л ь (La deposizione elettrolitica dello stagno nella fabbricazione della banda stagnata. F r e n k e l C.), Metallurgia ital., 1956, **48**, № 10, 338, 350, Repr. Atti notizie, 1956, № 10 (итал.)

Отмечено, что производительность щел. ванн весьма низка (50%), что делает еще более благоприятным применение кислых ванн, которые распространены в США, в то время как в Европе применяются щел. ванны. Скорость движения листа через ванну практически может лежать в пределах 240—300 *м*/мин и определяется в основном скоростью разрезки листов. Я. Лапин

51893. О применении соединений бария в гальванотехнике. З а в е л ь с б е р г (Über die Verwendung von Barium-Verbindungen in der Galvanotechnik. S a v e l s b e r g W.), Metallwaren-Ind., und Galvanotechn., 1956, **47**, № 11, 487—490 (нем.)

Описан способ очистки гальванич. ванн соединениями Ba. Удаление SO_4^{2-} из хромовых ванн производится $BaCO_3$. В цианистых ваннах латунирования, цинкования и кадмирования с целью удаления карбонатов применяется $Ba(CN)_2$ совместно с $Ba(OH)_2$. Для очистки никелевых ванн от примесей Cu и Zn используется BaS. Ю. Петрова

51894. Применение электронной микроскопии в гальванотехнике. Б р ю х е (Wozu Elektronenmikroskopie in der Galvanotechnik? B r ü c h e E.), Metallwaren-Ind. und Galvanotechn., 1956, **47**, № 9, 385—392 (нем.)

Описаное применение электронного микроскопа для исследования структуры гальванич. осадков. Ю. Петрова

51895. Электролитический метод уменьшения толщины образцов для магнитных и структурных исследований. Г у р в и ч Е. И., С и н и ц ы н К. К., Завод. лаборатория, 1956, **22**, № 10, 1206—1207

Описан электролитич. метод уменьшения толщины магнитных сплавов: 50Н (50%-ный пермаллой) и 79НМ (молибденовый пермаллой). Для этой цели авторами используется электрополировка в р-рах состава (в %): H_3PO_4 (уд. в. 1,70) 85, CrO_3 15 при 75—85°, D_a = 1,6—1,8 *а/см*^{2} для сплава 79НМ и 2,0—2,1 *а/см*^{2} для сплава 50Н. При полировке образец вертикально погружается в электролит. В качестве катодов применялись две пластины из нержавеющей стали. Электролит перемешивался. Указанный метод дает возможность равномерно уменьшать толщину изделия, не ухудшая магнитных свойств сплава. Ю. Петрова

51896. Нанесение слоя селена в вакууме при изготовлении селеновых выпрямителей. К о т а н и, Х а р а д (眞空蒸着法によるセレン整流板. 小谷鋤治, 原田茂久), 金屬, Киндзоку, Metals, 1955, **25**, № 9, 700—702 (японск.)

51897. Электролиз системы хлористый свинец — окись свинца. Д е л а м а р с к и й Ю. К., П а н ч е н к о И. Л., М а р к о в Б. Ф., Укр. хим. ж., 1956, **22**, № 5, 574—577

Для восстановления PbO как продукта переработки аккумуляторной массы отработанных пластин применен электролиз эвтектич. расплава PbO и $PbCl_2$ при 500—530°. Электродами служили графитовые стержни. В процессе электролиза происходило обгорание графитового анода в результате выделения O_2. В лабораторных опытах получен Pb с выходом по току в среднем 98—99% (в крупнолабораторных опытах — 96%). Напряжение разложения PbO при 500° равно 0,55 *в* (температурный коэфф. —0,0022 *в град*$^{-1}$). Для эвтектич. расплава предельная катодная плотность тока лежит выше 0,5 *а/см*^{2}. Добавление в расплав хлоридов щел. металлов нежелательно, так как в их присутствии заметно снижается растворимость PbO в расплаве. Чистота металла определяется чистотой PbO; при этом более электроположительные, чем Pb, металлы (Bi, Cu, Ag, Sn, Sb) выделяются на катоде совместно с Pb, а электроотрицательные накапливаются в электролите. Б. Марков

51898 П. Электролизер для восстановления металлических ионов. Б о й е р (Electrolytic cells. B o y e r R o b e r t Q.) [United States of America as represented by the United States of America Energy Commission]. Пат. США 2733220, 31.01.56

Запатентован электролизер для обработки р-ров, содержащих металлич. ионы, напр., для обработки р-ра уранила, содержащего примеси ионов Fe^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Cr^{3+}, в процессе которой уранил восстанавливается до U^{4+}, а сопутствующие ионы выделяются на катоде. Электролизер состоит из корпуса, в нижней части которого налита Hg, и ряда пористых сосудов прямоугольного сечения, расположенных в его верхней части. Внутри пористых сосудов помещены графитовые аноды, а во внешнем пространстве — катодные диски, наполовину погруженные в Hg. Длина пористых сосудов меньше, чем ширина ванны. Поэтому при смещении четных и нечетных сосудов к противоположным стенкам электролизера образуется длинное извилистое катодное пространство. Спец. механизм приводит во вращение четные диски в одном направлении, а нечетные — в противоположном. Благодаря этому происходит непрерывное обновление Hg на катодных дисках, перемешивание по извилистому катодному пространству от места ввода электролита до места его выхода из электролизера. В процессе работы происходит непрерывный обмен не только электролита, но и Hg, которая загрязняется металлами в процессе электролиза. В. Ельцов

51899 П. Электролиз хлоридов щелочных металлов с Hg-вращающимся катодом. Д о и (回轉陰極型水銀式鹽化アルカリ電解裝置. 土居義朝)[中央工業株式會社, Дои Йоситомо, Тюо Коге Кабусики Кайся]. Японск. пат. 8059, 7.11.55

На полой оси электролизера перпендикулярно к ней укреплены стальные цилиндры, внутри которых имеются расположенные звездообразно желоба. В промежутках между цилиндрами расположены угольные аноды. Вся система приводится во вращение при помощи ше-

стерен. Ртуть поступает по воронке в полую часть оси и через пазы растекается по поверхности стенок нижней части цилиндров, смачивая сталь. Установлено, что при силе тока 2000 *а* и при диаметре цилиндра 800 *мм*, конц-ия амальгамы =0,35%, напряжение на ванне 4,3 *в*, ВТ 95% и конц-ия NaOH 32%. З. Завьялов

51900 П. Процесс и аппарат для каталитического разложения амальгам щелочных металлов. Саковский (Process and apparatus for the catalytic decomposition of alkali metal amalgams. Sakowski Walter J.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2732284, 24.01.56

Недостатками существующих вертикальных разлагателей являются интенсивное перемешивание, препятствующее получению высококонц. каустика, истирание графита и загрязнение им каустика, захват ртути и каустика водородом, недостаточная полнота разложения амальгамы. Автор предлагает прямоточный разлагатель, состоящий из ряда горизонтальных тарелок с укрепленными в них графитовыми стержнями. Амальгама и разлагающая жидкость располагаются на тарелках в виде двух слоев и переливаются на нижние тарелки с помощью широких переливных трубок, устроенных таким образом, что переливная трубка для верхнего слоя, расположенная над трубкой для амальгамы коаксиально с ней и имеющая больший диаметр, погружена своим нижним концом в амальгаму, образуя затвор. Особенностью аппарата является свободное удаление водорода, не сопровождающееся интенсивным перемешиванием жидкости. Это позволяет устранить перечисленные выше недостатки разлагателей обычного типа и дает возможность получать каустик конц-ией до 75%. Л. Кришталик

51901 П. Фор-электроды и метод их изготовления (Vorelektrode für Elektrolysezellen und Verfahren zur Herstellung einer solchen Elektrode) [Bamag-Meguin A.-G.]. Швейц. пат. 302143, 16.12.44 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 39, 9165 (нем.)]

На электрод, состоящий из перфорированной пластины, натягивается проволочная сетка, которая крепится на нем точечной сваркой. При этом места сварки распределяются так по всей плоскости, что почти каждая проволочка сетки приваривается к пластине по крайней мере в одном месте. Для формирования электрода на пластину и сетку наносится слой металла. В. Ельцов

51902 П. Фор-электроды для электролитических ячеек. Делинг (Vorelektrode für electrolytische Zellen. Dähling Heinz) [Maschinenfabrik Sürth, Zweigniederlassung der Ges. für Linde's Eismaschinen A.-G.]. Пат. ФРГ 941843, 19.04.56

Патентуется новая конструкция фор-электрода (ФЭ) для электролиза воды, состоящая из тонких листов, прикрепленных к основному электроду (ОЭ) с помощью пружин, прикрепленных к ОЭ и ФЭ на их противоположных концах и создающих растягивающее усилие вдоль плоскости ФЭ, обеспечивающее его жесткость. В средней части между ОЭ и ФЭ также установлены пружины. Взаимное расположение соседних ФЭ на равных расстояниях друг от друга обеспечивается установленными между ними в точках крепления пружин изолирующими прокладками. ФЭ может представлять собой тонкий перфорированный Ni-лист, предпочтительно осажденный гальванич. путем, или проволочную сетку. ФЭ может располагаться непосредственно на диафрагме. Пружины прикрепляются к ОЭ и ФЭ предпочтительно сваркой. Я. Лапин

51903 П. Электролизер для получения фтора. Голл, Миллер (Fluorine cell. Gall John F., Miller Henry C.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2739114, 20.05.56

Ячейка для электролитич. получения F отличается способом изоляции и крепления анода в крышке, которое производится посредством фосфатов металлов (Cu, Al или Fe валентностью <3), коррозионностойких и неэлектропроводных. Фосфаты получаются при смешении 1—10 вес. ч. окиси металла (преимущественно 2 ч.) с 1 вес. ч. 70—100%-ной H_3PO_4 (преимущественно 80%-ная H_3PO_4). Окись металла применяется в виде порошка размером частиц 35—250 меш. (преимущественно 50% порошка 60—150 меш.). Непрореагировавшая окись металла цементируется образовавшимся фосфатом. Время твердения смеси меняется в зависимости от обработки окиси металла: для некальцинированных окисей — от 0,5 до нескольких минут, а для кальцинированных при 1000° в течение 20 мин.— от 1 часа до нескольких часов. З. Соловьева

51904 П. Электролизер для получения фтора. Голл, Миллер (Fluorine cell. Gall John F., Miller Henry C.) [The Pennsylvania Salt Manufacturing Co.]. Пат. США 2739115, 20.03.56

Электролитическая ячейка для получения F отличается тем, что для разделения катодных и анодных газообразных продуктов (H_2 и F_2) применяется диафрагма из фосфатов металлов (Cu, Al, Fe валентностью <3), которые стойки к действию электролита (HF + KF) и неэлектропроводны. Диафрагма представляет собой полый проходящий через крышку цилиндр, опущенный в электролит в вертикальном положении немного ниже уровня над анодом и имеющий фланцы для крепления с крышкой. Диафрагма делит пространство над электролитом на два отделения. Внутренняя полость ее образует анодное пространство над электролитом, а полость, образованная наружными стенками и катодом,— катодное пространство. Диафрагма получается плавлением пластичной массы в любую форму. Метод приготовления фосфатов описан в пат. США 2739114. З. Соловьева

51905 П. Способ получения электролитного цинка с содержанием 99,8% цинка из цинковых сульфатных щелоков (Verfahren zur Herstellung von Elektrolyt-Feinzink aus Zinksulfatlaugen) [Klöckner-Humboldt-Deutz A.-G.]. Австр. пат. 179101, 26.07.52 [Chem. Zbl., 1956, **127**, № 11, 3146 (нем.)]

Патентуется способ получения электролитного Zn с применением анодов из Pb или из сплавов Pb-Ag, которые периодически подвергаются очистке с помощью катодной обработки в спец. ячейках, включенных параллельно основным непрерывно работающим ячейкам для получения Zn. Я. Лапин

51906 П. Непрерывный контроль pH в водных дисперсиях. Ингольд (Verfahren zur kontinuierlichen Kontrolle des pH-Wertes von wässerigen Dispersionen mittels einer Glaselektrode und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens. Ingold Werner). Швейц. пат. 292451, 2.11.53 [Chem. Abstrs, 1955, **49**, № 18, 12054 (англ.)]

Для непрерывного определения значения pH рекомендуется стеклянный электрод, поверхность которого непрерывно освобождается от твердого осадка посредством спец. приспособления, которое движется вокруг активной части электрода. А. Липин

51907 П. Метод и аппарат для разделения ионов. Дьюи II, Гиллиленд (Method of and apparatus for separating ions. Dewey II Davis R., Gilliland Edwin R.) [Ionics, Inc.]. Пат. США 2741591, 10.04.56

Описан метод разделения ионов путем их перемещения под действием постоянного тока через полупроницаемую мембрану (М) или через слой гранулированного материала. М изготовляется обычно из полимеров, обладающих избирательной проницаемостью в сочетании с высокой электропроводностью ($\geq 10^{-3}$ *ом*$^{-1}$ *см*$^{-1}$). Процесс в зависимости от требуемой степени разделения идет в одну или несколько стадий. Разделе-

ние происходит в цилиндрич. аппаратах со спиральной М (или рядом концентрично расположенных М) или в насадочных колоннах. Описан аппарат для предварительного испытания М на проницаемость. Рассмотрена технология разделения р-ров NaCl и KCl. Б. Сумм

51908 П. **Способ проведения электролитического процесса.** **Н и ц ш к е** (Verfahren zur Durchführung elektrolytischer Prozesse. **N i t z s c h k e O s w i n**) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 926004, 4.04.55

Патентуется способ проведения электролитич. процесса, при котором один из электродов образован неподвижной наклонной или вертикальной поверхностью, несущей слой жидкого металла (ЖМ), обновляемого орошением поверхности, отличающейся тем, что подвод ЖМ к несущей поверхности (НП) осуществляется по частям, причем отдельные части НП орошаются одновременно или периодически. Способ иллюстрируется тремя схемами: 1) цилиндрич. сосуд, внутренняя поверхность которого орошается ЖМ из сегнерова колеса; 2) сосуд конич. формы с плоскими стенками, внутренняя поверхность которых орошается через распределенные по длине поверхности отдельные стационарные подводы для ЖМ, который попадает в них попеременно; 3) плоский электрод орошается из трубы, имеющей отверстия и совершающей возвратно-поступательные движения вдоль верхнего края электрода. Г. Волков

51909 П. **Электротермический способ получения силикокальция** (Procédé de préparation par électrothermie du siliciure de calcium) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Франц. пат. 1108547, 13.01.56

Патентуется метод электротермич. получения силикокальция из сырья, содержащего карбид Са. Условия плавки таковы, что образуются наибольшие кол-ва силикокальция, а шлак, состоящий в основном из карбида Са (до 45%) и силикатов, вновь добавляется к исходному сырью, в состав которого входит также известь. Известь добавляется непрерывно или периодически, напр., незадолго перед плавкой или в момент ввода сырья. Кол-во добавляемой извести составляет ~10% от веса используемого карбида Са. Я. Матлис

51910 П. **Усовершенствование электролитических ванн** (Perfectionnements aux bacs électrolytiques) [Halkyn District United Mines Ltd]. Франц. пат. 1110984, 20.02.56

Стенки электролизера для электролитич. обработки с применением расплавленной соли металла, напр. $PbCl_2$, содержащего минералы (естественный свинцовый блеск), футерованы тальком и стеатитом. Электролизер отличается также формой сложного электрода, образованного рядом пластинок, расположенных слегка наклонно по направлению электролитич. тока, и приспособлением, позволяющим вводить в электролит газообразный Cl_2 во избежание образования пены. З. Соловьева

См. также: Механизм элемента Лекланше 50836. К теории хромирования 50859. Анодные пленки на Та 50856. Очистка сточных вод цехов гальванич. покрытий 52117. Коррозия бетона в электролизных цехах 53452

КЕРАМИКА. СТЕКЛО. СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Общие вопросы

Редакторы *П. П. Будников, С. И. Горелкина, А. С. Пантелеев*

51911. Замечания, касающиеся диаграммы SiO_2—Al_2O_3. **К о н о п и ц к и й** (Remarques relatives au diagramme d'équilibre SiO_2—Al_2O_3. **K o n o p i c k y K.**), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 33, 3—5, discuss., 5—6 (франц.; рез. англ., нем.)

Измерения т-р плавления смесей чистых SiO_2 и Al_2O_3 подтверждают, с маленькими изменениями, диаграмму Боуэна и Грейга с инконгруэнтным плавлением муллита. Автор считает, что диаграмма Боуэна и Грейга действительна при равновесных условиях и продолжительном плавлении, в то время как диаграмма Торопова и Галахова — при условиях быстрого плавления и охлаждения. Это объясняет отсутствие корунда в электроплавленных муллитовых изделиях. Кроме того, следует признать существование зоны твердых р-ров на основании изменения содержания Al_2O_3 в муллите, подтвержденном перемещением линий рентгенограмм муллита при содержании Al_2O_3 от 72 до 77%. А. Говоров

51912. Действие MgO на 3 CaO·Al_2O_3. **С а н а д а, М и я д з а в а** (3CaO·Al_2O_3に對するMgOの挙動. 眞田義彰, 宮澤清), 窯業協會誌, Егё кёкайси, J. Ceram. Assoc., Japan, 1956, **64**, № 731, 235 (японск.; рез. англ.)

Изучалось действие MgO на 3 CaO·Al_2O_3. Установлено, что MgO в кол-ве 2—3% образует твердый р-р с 3 CaO·Al_2O_3. Результаты опытов совпали с данными, полученными Эгольдом (РЖХим, 1956, 23065). И. Михайлова

51913. Реакции в твердой фазе извести и углекислого кальция в керамических массах при температуре ниже 1000°. **М е н е р е** (La réactivité à l'état solide de la chaux et du carbonate de chaux dans les pâtes céramiques cuisant à une température inférieure à 1000° C. **M e n e r e t M. J.**), Schweiz. Tonwaren—Ind. 1956, **59**, № 6, 6, 9; 10, № 7, 7—8, 10—12 (франц.) См. РЖХим, 1957, 12499.

51914. Зависимость теплоемкости рутила от температуры. **Т а р а с о в В. В., Х о к о н о в Х. Б., Ч е р н о п л е к о в Н. А.** В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 170—172

Учитывая гетеродинамич. характер структуры рутила, температурная зависимость его теплоемкости передается следующим ур-нием: $C = D_1(\theta_1/T) - (\theta_3/\theta_2) \times [D_1(\theta_3/T) - D_3(\theta_3/T)]$, где параметры θ_1 и θ_3, найденные в результате обработки эксперим. данных ($\theta_1 = 1080°K$ и $\theta_3 = 324°K$). Сравнение эксперим. данных с теоретич. показало расхождение между значениями теплоемкости $< 2\%$ до т-ры 50° К. Указывается, что связь в TiO_2 очень близка по своему характеру к чисто ионной связи. Г. Масленникова

51915. К определению термодинамических свойств некоторых силикатов. **М а т в е е в М. А., М а т в е е в Г. М.** В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 504—506

Описывается методика расчетного определения энтропии, энтальпии и изобарно-изотермич. потенциала на примере трисиликата Na при 298° К. Г. Масленникова

51916. О фазовом составе спеков глина — технический глинозем. **Г о н ч а р о в В. В.** В сб.: Физ.-хим. основы керамики. Промстройиздат, 1956, 160—169

Приводятся результаты опытов по уточнению методики рационального хим. анализа, позволяющего с достаточной точностью оценивать фазовый состав спеков глина — глинозем. Установлено, что для анализа оптимальной является фракция 900—1600; для получения постоянного выхода нерастворимого остатка достаточна обработка свежей к-той в течение 1 часа (двумя последовательными порциями при помешивании через 5—10 мин.). Исследованы фазовые составы спеков глина — глинозем (на основе технич. глинозема, латненской и часовярской глины) с различным отношением Al_2O_3: SiO_2, изменявшимся от 2,74 : 2 до 4,80 : 2. Обжиг образцов производился в криптоловой печи до 1650° с полуторачасовой выдержкой. Приводятся

результаты расчета фазового состава спеков и хим. состава стеклофазы по данным рационального анализа, а также коэф. связывания кремнекислоты, представляющие собой отношение SiO_2 в нерастворимом остатке, «первичном» и «вторичном» муллите и стеклофазе к SiO_2 в спеке. Установлено, что оптимальные условия муллитообразования создаются в спеке глина — глинозем с муллитовым отношением $Al_2O_3 : SiO_2$ и что латненская глина как составляющая смеси имеет существенные преимущества перед часовярской. По мере возрастания отношения $Al_2O_3 : SiO_2$ происходит обогащение стеклофазы спеков глиноземом. Показано, что особенности поведения глины при высоких т-рах сохраняются ею и в смесях с глиноземом.

Г. Масленникова

51917. Новейшие исследования по определению полевых шпатов. Цвеч (Nowoczesne badania nad onzaczaniem skaleni. Zwetsch Artur), Szkło i ceram., 1957, **8**, № 2, 49—56 (польск.)

Произведено исследование 17 разновидностей полевых шпатов (ПШ) (4 из Швеции, 3 из Франции, 3 из Финляндии, по 1 из Саара, Югославии, Норвегии, Баварии и 3 неизвестного происхождения). Сделаны хим. и петрографич. анализы, расчет минералогич. состава и дилатометрич. определения до 1400°. Основным методом изучения было исследование объемных изменений спрессованного образца ПШ (диам. 3 *мм*, высотой 3 *мм*) под микроскопом, снабженным автоматически регулируемой печью. Прибор позволял производить нагревание образцов до 1400° в течение 2 час. 46 мин. У ПШ, содержавших заметную примесь кварца, отмечается рост объема при 550—700°. У большинства ПШ наблюдается резкая усадка при 1270—1330° (1-й поворотный пункт), после которого следует увеличение объема (при 1290—1430°— 2-й поворотный пункт), а далее вновь усадка до наступления плавления. ПШ, содержащие повышенное кол-во ортоклаза, имеют более высокие т-ры поворотных пунктов. Приведены кривые изменения объема ПШ в зависимости от т-ры и фото микрошлифов некоторых ПШ.

С. Глебов

51918. Влияние синтетических гетерополярных линейных коллоидов с различной длиной цепи на разжижаемость каолина и бентонита. Бергман, Фидлер (Der Einfluß synthetischer heteropolarer Linearkolloide unterschiedlicher Kettenlänge auf Kaolin- und Bentonitaufschlämmungen. Bergmann W., Fiedler H. J.), Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde, 1956, **72**, № 2, 114—136 (нем.)

Изучено влияние на разжижаемость каолиновых и бентонитовых суспензий длины цепи полимеров, которую характеризуют величиной *к* в ур-нии Фикенчера (H. Fikentscher, Cellulose Chemie, 1932, **13**, 58) (для «высшего» полимера *к* = 170 и для «среднего» *к* = 155). Поставлены следующие опыты: действие возрастающей конц-ии (0,002—2,0% к весу глины) полиэлектролитов (ПЭ) на шликер из кальциевого бентонита и каолина с постоянным содержанием твердой фазы (1 *г*/100 *см*³ H_2O); действие постоянной добавки ПЭ (0,2 *мг*/100 *см*³ суспензии) при возрастающей конц-ии твердой фазы (0,2—7,0 *г*/100 *см*³ H_2O); действие возрастающих добавок ПЭ на суспензии с меняющейся величиной частиц (0,2—0,1 *мм*; <0,1 *мм*; фракция <0,1 *мм* после дополнительного 24-часового помола); влияние добавок $CaCl_2$ и LiCl на суспензию с постоянным содержанием твердого в-ва (1 *г*/100 *см*³ H_2O) и оптимальной конц-ией ПЭ (0,2%); влияние оптимальной и избыточной (1,0%) конц-ии ПЭ при возрастающей добавке $CaCl_2$ и LiCl; влияние малых добавок $CaCl_2$ на изменение оптимальной конц-ии ПЭ; влияние добавки LiCl при возрастающей конц-ии глинистого в-ва и постоянном содержании ПЭ (1 *мг*/100 *см*³ суспензии); влияние pH на флокулирующее действие ПЭ, для чего к каолиновой суспензии (1 *г*/100 *см*³ H_2O), обработанной ПЭ, добавлялись 1 н. р-р NaOH и HCl (0,1; 0,2; 0,5 и 2,0 *см*³). Установлено, что особенно сильное действие оказывают высшие ПЭ, которые также делают суспензии менее чувствительными к изменениям pH; обработка солями Ca и Li в определенных условиях также дает увеличение размеров агрегатов. Библ. 28 назв.

М. Карапетьянц

51919. Взаимодействие воды с поверхностью глинистых минералов. Овчаренко Ф. Д. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 31—49

Приводятся результаты исследования гидрофильных свойств глинистых минералов монтмориллонитовой и каолинитовой групп. Гидрофильность глин оценивалась по кол-ву связанной воды, определявшейся в основном методом теплот смачивания. Для сравнения были использованы методы: индикаторный, гигроскопич. увлажнения и структурно-адсорбционный. Установлено, что теплота смачивания может быть использована для вычисления эффективной уд. поверхности глин. Полное смачивание поверхности глин заканчивается при влажности, соответствующей объему мономолекулярного слоя воды. Кол-во тепла, приходящегося на 1 *г* связанной воды при полном смачивании, равно в среднем 98 *кал/г* или 1,76 *ккал/моль* связанной воды. Кол-во адсорбированных паров воды до начала адсорбционного гистерезиса при $P/P_s \approx 0{,}5$ соответствует объему связанной воды, распределенному по всему адсорбционному пространству мономолекулярным слоем. По величинам теплоты смачивания, эффективной уд. поверхности и кол-ву связанной воды глинистые минералы располагаются в ряд: монтмориллонит > бейделлит > > галлуазит > монотермит > каолинит > пирофиллит. Коэфф. фильности, определенные по методу Ребиндера, показывают, что все глины высокогидрофильны (β = 2—3). Для глин различного минералогич. состава определенной закономерности в изменении величины β не найдено. Показано, что обменные ионы оказывают влияние на гидрофильность глин, располагаясь в следующий ряд: Ca > H > Na > K. При этом теплота смачивания Ca-монтмориллонитов втрое, а каолинов вдвое больше, нежели K-монтмориллонитов. Библ. 39 назв.

Г. Масленникова

51920. Пригодность некоторых индийских глин в качестве связки для графитовых тиглей. Прасад, Муртхи, Сингх (Suitability of certain Indian clays as bonds for graphite crucibles. Prasad T. V., Murthy H. P. S., Singh Rabindar), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **(B—C) 15**, № 9, B 541 — B 548 (англ.)

Для определения пригодности в качестве связки при изготовлении графитовых тиглей исследованы 3 разновидности индийских каолинов и 2 пластичные глины. Произведены хим. и дифференциальный термич. анализы, определение огнеупорности, рабочего водосодержания, усушки и $\sigma_{сж.}$ сухих и обожженных при 800, 1100, 1250 и 1375° образцов цилиндрич. формы (с выдержкой 3 часа). Изготовлены образцы из смесей мадагаскарского графита (для него приведены результаты хим. и ситового анализов) и испытуемых глин (в соотношении 1 : 1), для которых определены оптимальные водосодержание, огнеупорность, усушка, $\sigma_{сж.}$ в сухом и обожженном состоянии (обжиг в засыпке из кокса на 1100, 1250 и 1375°). Результаты представлены в виде таблиц и графиков.

М. Карапетьянц

51921. Обогащение боросодержащих пород. Попова Э. П., Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та, стекла, 1954, № 11—12, 34—39

См. также: Свойства и структура силикатов 50500. История 50294

Керамика

Редакторы *С. В. Глебов, С. И. Горелкина, В. В. Клыкова*

51922. **Перспективы развития некоторых областей керамической промышленности.** Славик (Příspěvek ke studiu perspektiv některých oboru jemné keramiky. Slavík C. F.), Sklář a keramik, 1957, 7, № 3, 72—73 (чешск.)

51923. **О физико-химических процессах, лежащих в основе получения высокоглиноземистой керамики.** Полубояринов Д. Н. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 286—300

Рассматриваются физ.-хим. процессы образования 2-х кристаллич. в-в—муллита и корунда, представляющих собой основу высокоглиноземистой керамики. Описываются процессы синтеза муллита и рекристаллизационного спекания корунда и основные факторы, оказывающие влияние на течение и завершенность этих процессов. Библ. 35 назв. Г. Масленникова

51924. **Минералогия и петрография нерудного сырья огнеупорной и керамической промышленности.** Петров В. П. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 3—30

Описывается важнейшее сырье, добываемое для удовлетворения нужд огнеупорной и керамич. пром-сти. Рассматриваются ресурсы этого сырья в СССР. Дается характеристика глин, каолинов, полевошпатовых и кварцевых материалов, талька, волластонита, пирофиллита, высокоглиноземистых и карбонатных материалов и сырья для магнезиально-силикатных огнеупоров. Г. Масленникова

51925. **Неоднородность нагрева керамических изделий при обжиге.** Тулев (Heterogeneite thermique des produits ceramiques au cours de leur cuisson. Tuleff J.), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 30, 34—40 (франц.; рез. англ., нем.)

Дифференциальный термич. анализ (ДТА) при изучении тепловых процессов, происходящих внутри керамич. изделий, позволяет предвидеть внезапные изменения т-ры внутри этих изделий при промышленном обжиге и дает основание к следующей классификации по группам: 1) продукты, не отличающиеся или отличающиеся в весьма малой степени тепловой (температурной) аномалией; 2) продукты со слабо выраженной или медленно возрастающей аномалией; 3) продукты со внезапно возникающей аномалией и большой амплитудой (расстоянием между пиками эндо- и экзотермич. р-ций, взятым по высоте). В соответствии с такой классификацией проводились испытания керамич. блоков или образцов из необожженного товара. Как правило, в каждом отдельном случае кривые ДТА увязывались с кривыми, выражающими зависимость «т-ра — время». Все опытные образцы нагревались с одной и той же скоростью (68° в час); образцы из штабеля нагревались с 2—3 скоростями (35, 68 и 136° в час.). В результате испытания замечено, что 1) во время протекания эндотермич. р-ций разница т-ры между серединой изделия и его наружной поверхностью непрерывно увеличивается и при продолжающемся повышении т-ры поверхности подъем т-ры середины отстает; 2) во время протекания экзотермич. р-ций эта разница, наоборот, прогрессивно уменьшается и даже, возможно, меняет свой знак. В случае испытания изделия из известкового фаянса (2-я группа) обозначались 2 эндотермич. пика, из которых один (обычный) объяснялся удалением влаги, а другой — обезуглероживанием. Увеличение размеров изделия вызывает более интенсивное тепловое нарушение в середине продукта. Пренебрегать тепловыми аномалиями нельзя, так как при внешне нормально совершающемся (равномерном и постепенном) нагреве именно они и являются причиной брака товара. В заключение указывается, что независимо от размеров изделия максимумы кривых, выражающих зависимость т-ры средней или наружной части его (ось абсцисс) от температурных разниц этих частей (ось ординат), лежат на общей прямой, пересекающей ось абсцисс в одной и той же точке. Используя это любопытное свойство кривых, можно для изделия с любыми размерами определить т-ру наружной части изделия, при которой будет иметь место наибольшая тепловая неустойчивость. В. Роговцев

51926. **Кремнеземистая керамика Анатолии и Среднего Востока.** Кифер (Les ceramiques siliceuses d'Anatolie et du Moyen Orient. Kiefer Ch.), Bull. Soc. franç. céram., 1956, № 31, 17—34, Discuss. 34 (франц.)

Сравниваются свойства различных керамик Среднего Востока. Дается подробная таблица свойств как черепков, так и окрашенных глазурей восточной керамики с указанием природы красителей. Начало см. РЖХим, 1956, 75721. С. Г. Туманов.

51927. **К теории керамического синтеза.** Матвеев М. А., Матвеев Г. М. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 179—182

Принципиальные положения кристаллохимии типично ионных соединений переносятся на материалы керамич. синтеза, учитывая высокую т-ру их плавления и значительную вязкость. Исходя из ф-лы, характеризующей устойчивость решетки ионного соединения, найдены частичные производные, позволяющие определять изменение энергии связи с т-рой и давлением. Анализ приведенных ур-ний показывает, что повышение т-ры снижает устойчивость кристаллич. структуры в-ва, чем способствует спеканию кристаллич. фаз. Влияние внешнего давления на устойчивость кристаллич. структуры можно не принимать во внимание. Указывается, что для учета влияния стеклофазы на процесс спекания керамич. материала целесообразно вводить стеклообразующие добавки, отвечающие следующим требованиям: 1) стеклообразующая добавка должна служить средой, облегчающей перемещение структурных элементов (простых и комплексных ионов и т. п.) при твердофазных взаимодействиях спекаемых компонентов; 2) она должна создавать за счет ориентированного структурообразования высокопрочную стекломикросетку, цементирующую основные кристаллич. фазы. Г. Масленникова

51928. **Керамические материалы для запальных свечей.** Ничман (Keramische Werkstoffe im Zündkerzenbau. Nitschmann Hans), Kraftfahrzeugtechnik, 1955, **5**, № 5, 155—158 (нем.)

Рекомендуются керамич. материалы для изготовления изоляторов запальных свечей, содержащих в составе до 90% Al_2O_3 и стекловидную фазу. Материалы имеют фирменные названия «элкорит», «пиранит», «синтекорунд», обладают хорошей теплопроводностью, термостойкостью, механич. прочностью и высоким сопротивлением коррозии. С. Горелкина

51929. **Изоляторы для запальных свечей.** Грамс (Zündkerzen-Isolatoren. Gramss Armin), Silikattechnik, 1955, **6**, № 8, 347—350 (нем.)

Об изготовлении и испытаниях «элкорита» и «синтекорунда»—изоляционных материалов для запальных свечей. С. Горелкина

51930. **Электрокерамика с малыми диэлектрическими потерями. Часть II** (Verlustarme Elektrokeramik Fortschritte in Entwicklung und Herstellung. Teil II. H. G.), Keram. Z., 1955, **7**, № 7, 349—351 (нем.) Часть I см. РЖХим, 1957, 12579.

51931. **Об ускорении процесса помола непластичных материалов, применяемых в тонкой керамике.** Ду-

деров Г. Н., Советова Р. К. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. Промстройиздат, 1956, 173—178

Изучалось влияние некоторых электролитов (соды кальцинированной, хлористого Са, хлористого магния и хлористого Al) на повышение интенсивности помола непластичных материалов: вольского песка, чупинского пегматита и технич. глинозема. Помол производился в фарфоровых мельницах емк. 2 *л* при постоянном соотношении воды, материала и шаров, равном 1:1,2:1,5. Установлено, что независимо от типа электролита эффективность помола возрастает с повышением его конц-ии до определенного предела. Тип электролита влияет на эффективность помола. Соли слабой к-ты и сильного основания дают меньший эффект, чем соли сильной к-ты и слабого основания. Рекомендуется использовать следующие добавки при помолах (в %): кварцевый песок — хлористый Ва 0,05—0,15, хлористый Al 0,08—0,12; полевой шпат — хлористый Ва, хлористый Mg, хлористый Al 0,75—1,0, технич. глинозем — хлористый Al 0,08—0,12. Г. Масленникова

51932. Физико-химические основы стеатитовой электроизоляционной керамики. Аветиков В. Г., Зинько Э. И. В сб.: Физ.-хим. основы керамики. М., Промстройиздат, 1956, 463—482

Рассматриваются основные физ.-хим. процессы, протекающие при образовании стеатитовой керамики. Указывается, что фазово-минералогич. состав этой керамики определяется содержанием 60—65% кристаллов клиноэнстатита и наличием стекловидной фазы, представленной силикатными стеклами сложного состава, содержащими окислы щел.-зем. металлов и примеси — Al_2O_3, Fe_2O_3, R_2O и др. Стеатитовая керамика отличается высокой механич. прочностью (предел прочности при изгибе составляет 1300—1600 *кг/см*²) и малыми диэлектрич. потерями ($tg\delta$ изменяется от $4\cdot10^{-4}$ до $20\cdot10^{-4}$ при т-ре 20° и частоте $1\cdot10^6$ *гц*). Указывается, что основным источником диэлектрич. потерь стеатитовой керамики яв яется ее стекловидная фаза, небольшие изменения в составе и строении которой приводят к изменениям $tg\delta$. Описываются процессы, протекающие при о жиге стеатитовых масс, влияние стекловидной фазы с еатита на его диэлектрич. потери и составы и свойства различных стеатитовых материалов. Г. Масленникова

51933. Влияние пористости на физические свойства синтекорунда. Кобл, Кингери (Effect of porosity on physical properties of sintered alumina. Coble R. L., Kingery W. D.), J. Amer. Ceram. Soc., 1956, **39**, № 11, 377—385 (англ.)

Изготовлены образцы синтекорунда, содержащие 5—50% закрытых пор, путем введения размолотого нафталина в шликер. Изучалось влияние пористости и т-ры на прочность, модуль упругости и коэф. термич. расширения образцов, обожженных при 1790°. При постоянной т-ре изучалось влияние пористости на сопротивление термич. напряжениям и на деформацию под нагрузкой. Пористость не влияет на коэф. термич. расширения. Увеличение пористости влечет за собой снижение механич. прочности, модуля упругости, максим. деформации (σ/E) и напряжения при деформации с постоянной скоростью. При растущей пористости падают также величины отношений прочности — плотность, и напряжения при деформации с постоянной скоростью — плотность. Напряжение при деформации с постоянной скоростью увеличивается в 50 раз при увеличении пористости с 5 до 50%. Температурный перепад, вызывающий растрескивание образцов, максимален при нулевой пористости и минимален при 35% пористости. Влияние пористости на механич. свойства в данном случае оказалось меньше, чем показывали предыдущие исследования, что соответствует представлениям о влиянии пористости в структурах с закрытыми неориентированными порами. Еще меньшее влияние пористости на свойства может быть получено у структур с анизометрич. и ориентированными порами. А. Говоров

51934. Барит в составе фарфора и фаянса. Расселл, Валенсиа, Эмрих (Baryta in ceramic whitewares. Russell Ralston, Jr, Valencia Camilo, Emrich H. W.), Brit. Clayworker, 1956, **65**, № 775, 211—215 (англ.) См. РЖХим, 1957, 1624

51935. Организация поточных линий на фарфоровых заводах Украины. Юрчак И. Я., Захарова В. П., Сажко В. П., Резников Л. Г., Клейнер М. Б., Тр. Гос. н.-и. керам. ин-та, 1956, вып. 3, 31—52

Описываются следующие поточные линии на Барановском з-де: по формованию и оправке чашек и приставке ручек, позволившая повысить норму выработки на 35%; по оправке плоских изделий; по литью изделий, давшая повышение производительности на 33%; по глазуровке чашек производительностью в 15 000 шт. в смену; по глазуровке плоских изделий; по сортировке изделий; по нанесению деколи; конвейер для отводки и живописи и комбинированная линия по раскраске изделий различными методами. В описании приведены схемы поточных линий. Кратко описываются аналогичные линии и конвейеры на з-дах: Будянском, Довбышском и Коростенском. С. Туманов

51936. Усовершенствование процесса обжига электротехнического фарфора в туннельных печах. Голянов А. Н. В сб.: Работы М-ва электротехн. пром-сти СССР по механиз. и автоматиз. нар. х-ва 2. М., 1956, 80—83

Описаны работа по уменьшению перепада т-р по вертикали в туннельной печи, применение сосредоточенной подачи топлива в зону высоких т-р и осуществление автоматич. регулирования процесса обжига при указанных условиях. Исследование проводилось на туннельной печи длиной 102 *м*, отапливаемой генераторным газом. В результате работы перепад т-р в начале зоны подогрева был снижен с 450—500° до 100—120°, кол-во функционирующих газовых горелок сократилось с 29 до 10, а автоматич. регулирование теплового режима осуществлено по т-ре в зоне обжига, причем сохранялся необходимый стабильный характер газовой среды. Качество изделий определялось браком по обжигу в пределах до 1%; экономия топлива вследствие понижения т-ры отходящих газов составила 15%. М. Степаненко

51937. О структуре медных ферритов. Кусима, Аманума (Cu—フェライトの組成およびその性状について. 久島亥三雄，天沼倞), 日本金屬學會誌， Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, **20**, № 8, 473—476 (японск.; рез. англ.)

Проведены систематич. исследования системы CuO—Fe_2O_3, образуемых медными ферритами (МФ) из смесей окислов в различных мол. соотношениях. Получены следующие результаты: 1) МФ может растворять избыток Fe_2O_3 при высоких т-рах, растворенный избыток Fe_2O_3 можно извлекать отжигом при т-ре >550°; 2) изучены магнитные свойства МФ различных составов и при различной тепловой обработке; 3) имеется 2 типа МФ: со структурой шпинели ($CuO\,Fe_2O_3$), другой — ромбоэдрич. ($Cu_2O\,Fe_2O_3$); последний образуется при т-ре >1100°; 4) наблюдается рост кристаллов МФ по спекаемым плоскостям. С. Горелкина

51938. Проблема использования отходов от угледобычи в керамической промышленности. Керштын (Zagadnienie wykorzystania odpadów z eksploatacji kopalni węgla w przemyśle ceramicznym. Kiersztyn Edmund), Mater. budowl., 1957, **12**, № 1, 11—17 (польск.)

Кирпич, изготовленный методом пластичной формовки из измельченной шахтной пустой породы и обожженный при 1020°, имел $\sigma_{сж}$ 180 (слабообожженный 130) *кг/см*², водопоглощение 8,11% и удовлетворительную морозостойкость. Технология произ-ва должна приспособляться к особенностям пустой породы каждой шахты. Е. Стефановский

51939. **Уровень развития техники дозирования составных частей масс в промышленности грубой керамики. Хёйнгхаус, Нолль** (Der Entwicklungsstand der Verwiegetechnik von Masseversätzen in der grobkeramischen Industrie. Höinghaus Werner, Noll Wilhelm A.), Tonind.-Ztg., 1956, **80**, № 17—18, 296—298 (нем.)

Описана схема весовой дозировки сыпучих материалов разной зернистости. Весовой дозатор может обслуживать до 20 бункеров. Предельный вес отвешиваемого материала 1500 *кг*. От бункеров в дозатор материал подается по вибрирующим желобам или трубам. Скорость продвижения материала по трубам диам. 200 *мм* достигает 15 000 *кг* в 1 час. Трубы длиной >3 *м* должны иметь по 2 вибратора, трубы длиннее 4 *м* — по 3 вибратора. Использование такой схемы дозирования позволяет полностью автоматизировать произ-во. Т. Ряховская

51940. **Актуальность проблемы морозостойкости черепицы. Амрейн** (Aktuelles zum Problem der Frostbeständigkeit von Dachziegeln. Amrein E.), Schweiz. Tonwaren-Ind., 1956, **59**, № 8, 11—12 (нем.)

Обзор работ о методах определения морозостойкости и способах ее повышения. Т. Ряховская

51941. **Изоляционные материалы для высоких температур. Кратохвил** (Isolační hmoty pro vysoké teploty. Kratochvíl F.), Stavivo, 1956, **34**, № 1, 14—19 (чешск.; рез. русск., нем.)

Рассматривается современное состояние произ-ва теплоизоляционных материалов (ТИМ). Приведены графики зависимости теплопроводности ТИМ от об. веса, т-ры и величины пор. С увеличением об. веса и размера пор, с повышением т-ры увеличивается теплопроводность. Развитие произ-ва ТИМ должно идти в этом направлении. Описана технология произ-ва ТИМ различными методами: введением органич. добавок, равномерно распределенных в массе; образованием пустот вспенивающими материалами и хим. р-циями, вследствие чего в массе образуются газовые пузырьки CO_2; воздействием на доломит H_2SO_4; сублимацией вводимых в массу летучих в-в (нафталин); введением в массу пористых материалов (диатомитов); добавкой вспучивающих минералов (вермикулит, диатомит) и кирпичных глин. Кроме шамотных ТИМ, приведена технология произ-ва легковесного динаса в СССР и других странах. Сырьем для него являются: диатомиты, антрацит в кол-ве до 45%, вспенивающие добавки и др. Представлены таблицы с технич. характеристикой различных изоляционных изделий. Д. Шапиро

51942. **Оправдавшие себя в эксплуатации сушильные рамки. Хаук** (Bewährte Trockengutträger im praktischen Einsatz. Hauck Alfons), Ziegelindustrie, 1956, 8, № 22, 836—839 (нем.)

Описаны сушильные рамки из лучших, облагороженных сортов листовой стали, покрытой спец. эмалью для защиты от коррозии. Отмечается, что благодаря высокой прочности и долговечности этих рамок использование их как в камерных, так и в туннельных сушилках способствует повышению рентабельности произ-ва. П. Беренштейн

51943. **Достижение равномерного распределения температур по сечению обжигательного канала. Фладунг** (Ist im Ringofen ein gleichmäßiger Temperaturausgleich über den gesamten Brennkanalquerschnitt möglich? Fladung Rolf), Ziegelindustrie, 1956, **9**, № 23, 870 (нем.)

Соображения о влиянии на равномерность обжига образующегося при огневой усадке материала свободного пространства между садкой и объемом обжигательного канала печи. По мнению автора, для материалов с высокой огневой усадкой (>20 *см* на высоту садки) лучшим способом достижения равномерного обжига является работа при такой тяге, при которой последние 2—3 рядка зоны взвара находятся под незначительным положительным давлением. П. Беренштейн

51944. **Работа кольцевой печи. Часть 1., 2, 3, 4. Мейси** (What happens in a Hoffmann. Part 1, 2, 3, 4. Macey H. H.), Brit. Clayworker, 1956, **64**, № 767, 341—346; **65**, № 768, 17—19; № 769, 39—42; № 770, 76—77 (англ.)

Описываются история развития конструкции и работа кольцевой печи. Отмечается, что кол-во тепла, необходимого для хим. превращений в обжигаемом материале и для удаления из него влаги, составляет 1/3 общего тепла. Благодаря теплопередаче от обожженного кирпича к сырцу постоянно утилизируется одно и то же кол-во тепла; топливо (уголь) расходуется только на создание тепла, необходимого для осуществления хим. р-ций, удаления влаги из сырца, возмещение теплопотерь к кладке печи и дымовой трубе. Теплопередача от обожженного кирпича к сырцу происходит через воздух и дымовые газы. В зоне обжига, кроме того, имеет место теплопередача радиацией. Приводится схема кольцевой печи (с указанием зон и способов теплопередачи) и перечисляются функции, выполняемые зоной подогрева. В. Роговцев

51945. **Огнеупоры. Контроль качества. Матиба** (Feuerfeste Baustoffe. Die Gütekontrolle. Matiba Richard), Bauzeitung (DDR), 1956, **10**, № 24, 137, 140—142 (нем.)

Перечисляются требования к качеству огнеупоров согласно DIN 1086. А. Быков

51946. **Новые понятия о технике динасового производства.**— (New concepts in engineering a feature in the production of silica refractories.—), Refractories J., 1956, **32**, № 6, 269—276 (англ.)

Популярная статья об автоматизированном произ-ве динаса. Приведены технологич. схема, хим. состав и физ. свойства продукции. Т. Ряховская

51947. **Производство специальных доломитовых огнеупоров из морской воды и шламов $Ca(OH)_2$ как отходов. Об определении устойчивости против действия фосфатных удобрений. Нисикава, Икэда, Ито** (アセチレン發生殘滓と海水より特殊ドロマイト質耐火物の製造. 熔成燐肥に對する耐蝕試驗. 西川保重，池田和英，伊藤尚德），窯業協會誌， Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1955, **63**, № 709, 259 (японск.)

$Ca(OH)_2$, полученную как отход при произ-ве H_2C_2, добавляли к морской воде и осаждали $Mg(OH)_2$; мол. отношение $CaO : MgO = 0{,}19$. К смеси добавляли Fe_2O_3, шлам высушивали и обжигали на 1500° с выдержкой в течение 3 час. Из полученного молотого клинкера состава (в вес. %): SiO_2 4,39, Al_2O_3 1,63, Fe_2O_3 6,23, CaO 18,59, MgO 68,96 изготовляли опытные тигли. Для сравнения были также изготовлены тигли из MgO, хромомагнезита и обычного доломита, содержащего (в вес. %): SiO_2 14,56, CaO 43,7. Спец. доломит оказался весьма стойким против расплавленного в тиглях фосфорного удобрения; толщина реакционной пленки не превышала 60 μ.

Chem. Abstrs, 1956, № 9, 6764 h. K. Jamasaki

51948. **Огнеупоры для футеровки цементных печей. Лопес-Гомес** (Refractarios en el horno cementero. López Gómez Pedro), Cemento-hormigón, 1955, **23**, № 256, 254—261 (исп.)

51949. Использование огнеупоров в низкочастотных индукционных печах для плавки медных сплавов. Часть II. Кук, Каули, Бродфилд (Use of refractories in low-frequency induction furnaces for melting copper alloys: Part 2. Cook Maurice, Cowley C. L. M., Broadfield E. R.), Industr. Heat., 1956, **23**, № 6, 1265—1266, 1268, 1270, 1272, 1274, 1276, 1278 (англ.)

Футеровку (Ф) низкочастотных индукционных печей обычно выполняют набивкой двух видов: I — кислую, из 85% молотого кварцита + 15% огнеупорной глины; II — амфотерную, из 80—85% молотого шамота +20—15% огнеупорной глины. Хим. состав (в вес. %): ФI SiO_2 88,6, Al_2O_3 6,6, прочие 2,8, п. п. п. 2; ФII SiO_2 54, Al_2O_3 39,5, прочие 3,3, п. п. п. 2,2. ФI применяют при плавке фосфористой бронзы, Cu-Ni и Ni-Ag-сплавов; ФII — для плавки Cu-Zn-сплавов с добавками Pb, Sn, Al и др. металлов. Подробно описан способ пневматич. набивки, сушки и выводки Ф. Часть I см. РЖХим, 1957, 41867. С. В. Глебов

51950. Спеченные окислы или карбиды? Сикман (Cemented oxides or carbides? Siekmann H. J.), Machinery (USA), 1956, **63**, № 2, 204—209 (англ.)

Приведены эксперим. данные о влиянии скорости резания карбидными и спекшимися окисными инструментами на срок их службы, коэф. трения, вертикальные и радиальные усилия при положительном и отрицательном углах инструмента. Приведена ф-ла для выбора наименьшей стоимости инструмента, наибольшего срока службы и оптимальной скорости резания инструментами из спекшихся окислов и карбидов. Оба вида инструментов при надлежащем подборе допускают работу в пределах 0—900 *м/мин*. Область устойчивой службы резцов из спекшихся окислов находится в пределах скоростей резания 270—770 *м/мин*. Новые виды карбидных инструментов позволяют обрабатывать сталь в пределах скоростей резания 120—270 *м/мин*. Н. Згонник

51951. Производство и применение графито-шамотного ковшевого кирпича. Цейтлин Л. А., Огнеупоры, 1955, № 2, 56—59

51952. Модели для целей проектирования печей. Той, Шинглер, Моулдинг (Models as an aid to kiln design. Toye R., Shingler T., Moulding P.), Trans. Brit. Ceram. Soc., 1955, **54**, № 8, 482—504, Discuss., 504—505 (англ.)

На небольших моделях исследовались потоки стекломассы в различных частях ванны для проектирования ванных печей. В. Клыкова

51953. Основы процесса горения и топочное оборудование. Шепард (Principles of combustion and combustion equipment. Shepard S. E.), Ceramic Ind., 1955, **65**, № 3, 91—95 (англ.)

Приводится анализ процесса горения топлива и топочное оборудование применительно к керамич. пром-сти. Указывается на кол-во O_2 воздуха для всех видов топлива, спец. случаи применения особых окислителей, способ сжигания топлива в туннельных печах. Для туннельных печей керамич. пром-сти наиболее пригодным типом горелки является комбинированная с предварительным смешением в сопле. Выбор горелок должен производиться с учетом создания короткофакельного режима и существования достаточно большой скорости тепловыделения. Мазут для форсунок не должен содержать S>0,75%. Избыток воздуха для туннельных печей колеблется от 40 до 100%. Приводится таблица влияния избытка воздуха на CO_2 в продуктах сгорания для 12 видов топлива и график потерь вследствие употребления избытка воздуха. Автор считает экономичным подавать воздух (25%) под давл. 88—1320 *мм* H_2O только для целей распыления, а для смешения в пламени пользоваться остальным воздухом под давлением вдвое меньшим. Равномерность распределения теплового потока и короткое пламя достигается множеством малых горелок. В. Роговцев

51954. Рациональное использование генератора нагретого воздуха. Расс (Exemple d'utilisation rationnelle d'un générateur d'air chaud. Rasse Michel) Terre cuite, 1953, № 25, 6—12 (франц.)

Описан способ получения нагретого воздуха, используемого для сушки керамич. изделий в туннельной сушилке. Генератор нагретого воздуха мощностью 320 *ккал/час* состоит из трубчатого теплообменника, топки с 3 горелками, в которых сжигается мазут, и 2 вентиляторов, один из которых подает воздух в теплообменник, а другой — отсасывает дымовые газы. Т-ра нагретого воздуха регулируется при помощи автоматич. устройства таким образом, что при ее отклонении от установленной величины уменьшается или увеличивается поступление мазута в 2 горелки (в 3 горелку мазут поступает с постоянной скоростью). По сравнению с генераторами нагретого воздуха обычной конструкции данный генератор отличается лучшим использованием тепла (80,7 вместо 69%) и меньшими потерями тепла излучением и с дымовыми газами (19,3 вместо 31%). Кроме того, постоянство условий процесса в генераторе предотвращает коррозию его металлич. частей, обусловленную уменьшением т-ры дымовых газов ниже точки росы, а также обеспечивает равномерную сушку керамич. изделий. С. Гинзбург

51955 П. Способ получения синтетического кварца. Франке (Procédé pour obtenir du quartz synthétique. Franke Immanuel) [Etat Français représenté par le Ministre des Postes, Télégraphes et Téléphones]. Франц. пат. 1116752, 11.05.56

Кристаллы синтетич. SiO_2 предложено выращивать при т-ре ~300° (ниже крит. точки) и давл. ~50 *атм*. SiO_2 растворяют в чистом 2—3 н. щел. р-ре в верхней части автоклава при 295° под давл. 50—60 *атм*; одновременно в нижнюю часть автоклава помещают зародышевый кристалл SiO_2 и поддерживают здесь т-ру ~260°. По другому варианту вначале растворяют SiO_2 в 2—3 н. щел. р-ре при 295° и давл. 50—60 *атм*, помещая зародыш в газообразную фазу. После растворения и охлаждения р-ра до 260° автоклав переворачивают. Способ позволяет использовать менее громоздкие автоклавы из обыкновенных сталей. Н. Синельников

51956 П. Керамический диэлектрик. Уайнер, Саломин (Dielektrischer keramischer Werkstoff. Wainer Eugene, Salomin Allen N.) [National Lead Co.]. Пат. ФРГ 918690, 4.10.54 [Keram. Z., 1955, **7**, № 4, 190 (нем.)]

В качестве основных материалов применяют: титанаты щел.-зем. металлов (Ca, Sr, Ba), а также их смеси, в особенности титанаты Sr, Ba и марганецсодержащие материалы, преимущественно химически получаемую MnO_2. Можно использовать также пиролюзит с содержанием MnO_2 ~ 96%. Тонко размолотые составные части хорошо перемешивают, увлажняют и просеивают через сито 20 меш. Затем из массы прессуют шайбы для конденсаторов диам. 2,5 *см* и толщиной 0,25 *см* под давл. 28 *кг/см*^{2}, просушивают и обжигают их с выдержкой при максим. т-ре 3 часа. Для электро-физ. измерений на обеих сторонах шайбы вжигают Ag-электроды. Материал из смеси титанатов щел.-зем. металлов или из смеси титанатов щел.-зем. металлов с добавками 0,05—1 вес.% MnO_2 следует обжигать при 1290—1400°. С. Горелкина

51957 П. Электроизоляционные изделия и диэлектрики для конденсаторов. Рат (Elektrischer Isolierkörper und Kondensatordielektrikum. Rath Werner) [Porzellanfabrik Kahla]. Пат. ФРГ 920916, 29.11.54, [Keram. Z., 1955, **7**, № 4, 190 (нем.)]

Керамические диэлектрики изготовляют из плотно спеченного керамич. материала (диэлектрика) с малыми потерями, состоящего в основном из TiO_2 и BeO, диэлектрич. постоянная которых может быть получена от 12 до 100 и выше с отрицательными температурными коэф., которые могут колебаться в широких пределах в зависимости от содержания TiO_2 и BeO. С. Горелкина

51958 П. Керамический материал и способ его изготовления. М ё л л е р с (Keramisches Material und Verfahren zu seiner Herstellung. M ö l l e r s J o s e f) [Philips Patentverwaltung G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925518, 21.03.55 [Keram. Z., 1955, **7**, № 4, 190 (нем.)]

Керамический материал содержит один титанат или более: $2CaO \cdot TiO_2$, $3CaO \cdot 2TiO_2$, $2SrO \cdot TiO_2$ и (или) $3SrO \cdot 2TiO_2$, к которым добавляется от 3 до 50% одного или более титанатов: $ZnO \cdot TiO_2$, $2ZnO \cdot TiO_2$, $CdO \cdot TiO_2$ и (или) $2CdO \cdot TiO_2$. Кроме того, смесь может содержать до 10% легкоплавкого материала, напр. глину. При изготовлении следует исходить из чистых окислов. Можно также применять разлагающиеся соединения такие, как карбонаты. Так как карбонаты при спекании имеют большую усадку, их предварительно необходимо обжечь при 800—1200°, затем снова размолоть. Смесь перемешивают и обжигают при 1200—1350° в окислительной атмосфере. С. Горелкина

51959 П. Высокоогнеупорные и жароупорные изделия из карбида кремния со связкой из карбидов бора и циркония. А б б и (Bonded silicon carbide articles and method of making same. A b b e y A.) [Carborundum Co.]. Англ.пат. 717462, 27.10.54 [Corros. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 2, 61 (англ.)]

Высокоогнеупорные и коррозионностойкие материалы или изделия изготовляются из порошкообразного SiC со связкой из карбидов Zr и B, которые сплавлены между собой и с SiC. Хим. состав материала (в %): SiC 86, карбид B 9, карбид Zr 4; возможны также иные соотношения. Метод получения состоит в приготовлении смеси из SiC с временным связующим в-вом, формования изделия и его сушки. Обжиг осуществляется в засыпке, состоящей из смеси, содержащей карбид Zr и B в нейтр. среде при т-ре, при которой смесь карбидов расплавляется, заполняя в конечном итоге поры отформованного из SiC изделия. Приводятся также дополнительные ссылки на англ. пат. См. РЖХим, 1957, 31623, 31624. Согласно первому из них связкой является смесь из нитрида и карбида Si с окислами металлов, напр. Al_2O_3 или ThO_2, BeO и т. п. Обжиг производится в среде N_2. В. Злочевский

51960 П. Способ производства огнеупорных волокнистых изделий. Р а н н и л а (Verfahren zur Herstellung von feuerfesten Fasererzeugnissen. R a n n i l a T u o m a s V a l d e m a r) Швейц. пат., 307340, 1.08.55 [Wochenbl. Papierfabr., 1956, **84**, № 14, 570 (нем.)]

Для произ-ва огнеупорной бумаги, картона, обоев и т. п. волокнистых продуктов к бумажной массе добавляют гель неорганич. (напр., SiO_2) или органич. характера (канифоль, казеин, белковый клей, органич. полимеры и т. п.). Пример: приготовляют взвесь A (в *г*): магнезит 10, жидкое стекло 4, древесноугольный пек 4, клей 12 (в 1,7 *кг* воды); р-р B (в *г*): $MgCl_2$ 20, $Al_2(SO_4)_3$ 12,5, $NH_4H_2PO_4$ 8—14 (в 1,05—1,35 *кг* воды). Взвесь A и р-р Б вливают последовательно в бумажную массу. Образуется $Al(OH)_3$, гель SiO_2 и гель из клея. Из массы изготовляют огнеупорный картон. С. Глебов

51961 П. Капсели или кольца для обжига керамических изделий. К а м м е л ь (Brennkapsel oder — ring zum Einfüllen und Stapeln keramischer Erzeugnisse für den Ofenbrand. K a m m e l H e r m a n n) [Rosenthal — Isolatoren G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948132, 30.08.56

Патентуются капсели или кольца с меньшей толщиной стенки, что создает увеличение полезного объема на 5%. Необходимая прочность сохраняется за счет внешних ребер, расположенных по образующим на таком расстоянии друг от друга, что плотность установки капселей соответствует плотности установки цилиндров без ребер. А. Быков

51962 П. Абразивные изделия и метод их производства. Х а у ч и н с (Abrasive articles and method of making same. H o u c h i n s H e n r y R.) [The Carborundum Co.]. Пат. США 2730439, 10.01.56

Предложено изготовлять абразивный инструмент из электрокорунда (Э) на стекловидной боросиликатной связке, содержащей ~69% SiO_2, 13% B_2O_3 и <10% щел. окислов, в том числе ~3% Li_2O. В расплавленном состоянии связка хорошо смачивает зерна Э. Т-ра обжига кругов 1000°, что позволяет вводить внутрь арматуру из жароупорной стали. Абразивную массу (в вес. ч.): Э 91, связка 9, декстрин 1,5, вода 2,5, прессуют в формах под давл. 105 *кг/см²*, сушат и обжигают при 1000° (весь цикл с охлаждением 10 час.). Хим. состав связки после обжига (вес. %): SiO_2 69,1, Al_2O_3 2,9, CaO 0,33, MgO 0,63, K_2O 2,0, Na_2O 4,0, B_2O_3 13,0, Li_2O 3,35, F_2 4,57, Fe_2O_3 0,2. Стойкость Э кругов на предлагаемой связке на 20—80% выше, чем у кругов на обычной связке без Li_2O. В. Карлин

См. также: Кип в керамич. пром-сти 53555. Огнеупоры: редкоземельные 50501; смешанные карбиды 51774

Стекло

Редакторы *О. К. Ботвинкин, С. И. Горелкина, С. И. Иофе*

51963. Новые взгляды на структуру стекла. Ф а н д е р л и к (Ještě o dnešních názorech na strukturu skla. F a n d e r l i k M i l o t a). Sklář a keramik, 1957, **7**, № 1, 13—15 (чешск.)

См. также РЖХим, 1957, 35136.

51964. О рациональных методах ввода Al_2O_3 в стекольную шихту. Т ы к а ч и н с к и й И. Д., Б у н е е в а Л. И., Х а ч в а н к я н М. А., Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 10, 1—11

51965. Роль трехокиси мышьяка в стекольной шихте. Ч ж о у М э н - и (砷在玻璃配料中的作用. 周孟一), 化學世化» Хуасюэ шицзе, 1955, № 12, 599 (кит.)

Рассматривается роль As_2O_3 в процессах стеклообразования. И. Михайлова

51966. Нейтральные стекла. Р е м (I vetri neutri. R e h m K a r l), Boll. chim. farmac., 1956, 85, № 11, 494—499 (итал.)

Нейтральным в хим. смысле можно назвать стекло, которое при гидролизе кипящей дистилл. водой существенно не меняет ее pH. В большинстве стран принят метод испытания гидролитич. свойств стекла путем кипячения в воде навески стеклянного порошка с последующим титрованием полученной вытяжки 0,01 н. HCl и расчетом потерь в вес. %. Другой метод испытания, особенно фармацевтич. стекла, состоит в титровании воды после кипячения в испытуемых сосудах или в испытании окраски индикатором; расчет потерь ведут в *мг/дм²* поверхности стеклянного образца. Первый метод точнее и принят международной организацией для определения гидролитич. сопротивления стекла. Приведены данные о свойствах нейтр. стекла (ФРГ): «аппаратного 20» («Geräteglas 20»), Fiolax и Duran 50. При кипячении в течение 2 часа в воде 2 *г* порошка из этих стекол с размером зерен 0,3—0,5 *мм* в р-р переходит 0,015—0,016 *мг* щелочей в пересчете на

Na_2O. При кипячении в течение 3 час. стеклянных цилиндриков и пластинок в 20%-ном р-ре HCl в него с 1 $дм^2$ переходит 0,2—0,35 *мг*, а в смеси 0,5 н. NaOH + +0,5 н. $Na_2CO_3$85—130 *мг*стекла. Максим. устойчивость к действию к-т и щелочей оказывает «аппаратное стекло 20»; наиболее термостойко стекло Duran 50, с коэф. термич. расширения 32—33·10^{-7}; для фармацевтич. пром-сти наиболее подходит стекло Fiolax и спец. его вид 8407 III. Все стекла отвечают технич. условиям фармацевтич. пром-сти США, Франции, Англии и др. стран. С. Глебов

51967. **Зависимость поверхностного натяжения стекла от окислительной и восстановительной атмосферы как следствие переменного содержания SO_3. Ебсен-Мерведель** (Abhängigkeit der Oberflächenspannung des Glases von oxydierender und reduzierender Atmosphäre — eine Folge «ambulanten» SO_3-Gehaltes. Jebsen-Marwedel Hans), Glastechn. Ber., 1955, **28**, № 4, 161 (нем.)

51968. **Температурная зависимость внутреннего трения и модуля упругости стекол. Хильберт** (Die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung und des Elastizitätsmoduls von Gläsern. Hilbert Klaus) Silikattechnik, 1956, **7**, № 10, 394—399 (нем.; рез. англ., русск.)

Исследовалась температурная зависимость внутреннего трения и модуля упругости некоторых иенских стекол, вплоть до т-р интервала размягчения. Обе измерявшиеся величины получались на изгибных колебаниях стеклянных стержней прямоугольного сечения размером 200×7,8×8,6 *мм*. Внутреннее трение обнаружило ярко выраженный максимум в исследованном интервале т-р и резкое возрастание при высоких т-рах. Изменение модуля упругости *E* тесно связано с процессом затухания упругих колебаний в стеклянном стержне. Увеличению внутреннего трения при высоких т-рах соответствовало уменьшение модуля *E*, в то время как в области максимума внутреннего трения на кривой изменения *E* можно было различить слабо выраженную точку перегиба. Плохой отжиг стекол приводил к уменьшению модуля *E*. Измеренные кривые изменения внутреннего трения и модуля *E* смещались с увеличением частоты колебаний в область более высоких т-р. Для объяснения полученных результатов автор использовал представления о процессах обмена местами между щел. ионами в структурной сетке стекла. Возможность протекания этих процессов обусловлена тепловым движением щел. ионов. По величине смещения измеренных кривых с увеличением частоты колебаний можно вычислить энергию активации, играющую основную роль в процессе установления равновесия. Однако автор считает, что для точной оценки полученных данных знание только одной величины энергии активации недостаточно. На изменение внутреннего трения и модуля упругости оказывают влияние процессы, энергия активации которых возрастает с повышением т-ры. Из полученных кривых зависимости внутреннего трения и модуля *E* от т-ры оказалось возможным приблизительно определить распределение энергий активации. А. Бережной

51969. **О расчете коэффициента расширения стекол. Кальзинг** (Zur Berechnung des Ausdehnungkoeffizienten von Gläsern. Kalsing Harry), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1955, **88**, № 9, 193—195 (нем.)

Приводится расчет коэф. расширения (КР) 5 стекол по данным Винкельмана и Шотта, Инглиша и Тернера, Налля и Аппена. КР стекол, составы которых близки к составу обычных стекол, подсчитанных по данным Винкельмана и Шота, близки к КР, полученным по данным Инглиша и Тернера. Способ подсчета по данным Аппена представляет большой интерес. В. Клыкова

51970. **Прочностные характеристики стеклянных труб. Шапиро И. Е., Груз Э. А.,** Науч.-техн. информ. бюл. Всес. н.-и. ин-та стекла, 1954, № 10, 12—25

51971. **Устранение «потенциальных» источников порошков стекла** (Bekämpfung «potentieller» Fehlerquellen.—), Sprechsaal Keramik, Glas. Email, 1956, **89**, № 24, 561—563 (нем.)

В стекольном произ-ве при появлении того или иного вида брака всегда принимаются во внимание возможные причины его появления. Для облегчения контроля произ-ва необходимо, по мере возможности, заведомо исключать некоторые из «потенциальных» источников пороков. Сужение круга возможных причин появления брака способствует успешному устранению источников пороков. Напр., применение качеств. стеклоустойчивых высокоогнеупорных материалов у «холодного» конца печи является необходимым условием произ-ва, если речь идет об исключении одного возможного источника появления пузерей и выяснении других причин их происхождения. Экономич. затраты на эти мероприятия, по мнению автора, вполне оправдывают себя. А. Бережной

51972. **Круглая печь с беспламенным горением для варки термостойкого стекла. Эгерт** (Kruhová pec na varné sklo s bezplamenným spalováním. Egert R.) Sklář a keramik, 1956, **6**, № 9—10, 232—234 (чешск.)

Горшковая стекловаренная печь, отапливаемая генераторным газом с 4,5—5% смолы, снабжена беспламенными горелками с керамич. катализатором, распыляющим содержащиеся в газе примеси, что способствует их сгоранию с максим. выделением тепла. Кольцевая печь круглой формы снабжена 7 горелками по внешнему и 3 горелками по внутреннему кругу, причем отапливается только половина последнего, а вторая половина нагревается отходящими газами. Расход тепла на 33% ниже, чем в аналогичных печах. Е. Стефановский

51973. **Термодинамика парового сопла с учетом его применения в стекольной промышленности. Лацина** (Thermodynamika parní trysky s ohledem na použití ve sklářství. Lacina Stanislav), Sklář a keramik, 1956, **6**, № 9—10, 242—245 (чешск.)

51974. **Электроплавка стекла. Миллер** (Glass by electricity. Miller Harry), Scope, 1956, July, 54—62 (англ.)

51975. **Новая электрическая стекловаренная печь.—** (New all-electric furnace for the glass industry.—), Ceramics, 1956, **8**, № 90, 151—153 (англ.)

51976. **Уменьшение тепловых потерь в электрической стекловаренной печи.—** (Heat loss reduced in new all electric glass furnace.—), Ceramic Age, 1956, **68**, № 2, 26, 34 (англ.)

См. также РЖХим, 1957, 16309.

51977. **Рациональный режим первичного отжига стеклянных деталей. Видро Л. И., Горелова М. Н., Великанова Е. И.,** Стекло и керамика, 1956, № 10, 10—12

Правильный выбор температурного режима первичного отжига стеклянных деталей позволяет значительно уменьшить величину остаточных напряжений в них. Рассмотрены термоупругие и термопластич. напряжения, возникающие в стекле при охлаждении. Последовательный учет напряжений, возникающих и релаксирующих на каждом участке кривой охлаждения, позволяет вывести ф-лу для остаточных напряжений, из которой видно, что их величина определяется скоростью охлаждения лишь в небольшой области т-р. Экспериментально изучены напряжения, возникающие в пластинках стекла, имевшего верхнюю границу отжига 440° ($T_{отж}$). Нагретые почти до т-ры отжига образцы

охлаждались с определенной постоянной скоростью до заданной т-ры, после чего скорость охлаждения резко увеличивалась. Показано, что для образцов, быстрое охлаждение которых начиналось в пределах т-р $T_{отж}-=60°$, $T_{отж}+50°$, образующиеся напряжения тем больше, чем выше была т-ра начала быстрого охлаждения. Полученные экспериментально границы зоны образования остаточных напряжений хорошо согласуются с результатами расчета по предложенной ф-ле. Полученные результаты позволяют выбирать рациональные режимы отжига стеклянных деталей и максимально использовать длину туннеля печей для охлаждения изделий. Так, изменение режима первичного отжига плоских ножек радиоламп позволило устранить необходимость их повторного отжига. Ю. Шмидт

51978. **Шлифовка стекла тонкодисперсными абразивными порошками. Корелова А. И.,** Стекло и керамика, 1956, № 12, 5—9

Изучался процесс шлифовки стекла тонкодисперсными порошками: кварцевого песка, электрокорунда, карбида Si, карбида B, М-20, М-14, М-10, М-7, М-5 и М-3,5. Микропорошки (МП) с зернами размером >10 μ получались путем многократного отмучивания в спокойной воде, а более мелкие — в восходящем потоке жидкости в спец. классификаторе, имеющем сетчатую перегородку с прямоугольными ячейками и вертикальными стенками. В полученных МП содержится 60—70% зерен основной фракции и 4—6% зерен более крупной соседней фракции. Шлифовка производилась на станке ШП-150 при расходах абразивного порошка на 25—30% больше оптимальных. Показано, что производительность процесса шлифовки увеличивается пропорционально размерам зерен абразивных порошков. Определены коэф. относительной активности МП исследованных абразивных материалов и произведено сравнение их с микротвердостью этих материалов. Глубина выколок шлифованного стекла увеличивается соответственно увеличению микротвердости абразивных материалов и при шлифовке чугунным шлифовальником составляет в среднем 0,23 от максим. диаметра зерен кварцевого песка и соответственно 0,28, 0,31 и 0,35 от диаметра зерен электрокорунда, карбида Si и карбида B. На основании результатов работы сделан вывод, что закономерности процесса шлифовки, полученные ранее для абразивных порошков с размерами зерен больше 10μ, полностью сохраняются и для тонкодисперсных порошков. П. Бокин

51979. **Цеховой контроль чистоты поверхности шлифованного стекла. Городинский Г. М., Минаков А. Г., Цой Р. И.,** Стекло и керамика, 1956, № 12, 9—11

С помощью накладного рефлексометра НРГ-1, действие которого основано на фотометрич. способе контроля качества обработки стеклянной шлифованной поверхности, проведены опыты цехового контроля чистоты поверхностей плоского шлифованного стекла, обработанного на ротационных станках и конвейере. Шкала прибора с помощью профилографа проградуирована по образцам, шлифованным по такому же технологич. процессу, как и измеряемые листы стекла. При измерении средней высоты неровностей на шлифованном стекле 2,1—3,0 μ разность показаний прибора отличается на 32 деления шкалы прибора. Контроль одного листа стекла на 9 участках его производится за 5 мин., причем прибор показывает средние значения неровностей шлифованного стекла на площади, равной 10 *см*². П. Бокин

51980. **Производство стеклянных сосудов в США. Изучение положения на заводе С.—** (Production of glass containers in the U. S. A. Case study of plant C.—), Glass, 1956, 33, № 7, 321—325 (англ.)

Подробно описано положение на з-де С, вырабатывающем стеклянные кувшины и бутыли разных размеров в течение 2 недель. Приводится кол-во и назначение заводских зданий, описание оборудования (печей и машин), используемых сырьевых материалов. Указывается кол-во рабочей силы, вес и кол-во выработанной продукции и ее стоимость. В. Мейтина

51981. **Производство двухслойных стеклянных листов. Кёне** (Herstellung von Doppelglasscheiben. Köhne K. H.), Glas-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 1, 1—4 (нем.; рез. англ., франц.)

Приведен обзор патентной литературы по способам изготовления 2-слойных полых стеклянных листов, пространство между которыми вакуумировано или наполнено сухим воздухом или газом во избежание образования влаги или льда на внутренних стенках стекол. При разрежении между листами 710 *мм* рт. ст. каждый *м*² его поверхности испытывает от атмосферного давления нагрузку в 1038 *кг*. В связи с этим рассматриваются мероприятия по упрочнению 2-слойных стекол для предохранения их от разрушения. Сообщается также о способах полной герметизации отверстия, оставляемого в торцовой стенке спаренного листа для его вакуумирования или наполнения газом. А. Бережной

51982. **О кварцевых стеклах, поглощающих образующее озон излучение в области ниже 2000 Å. Мон** (Über Quarzgläser, welche die ozonbildende Strahlung unterhalb 2000 Å absorbieren. Mohn Heinrich), Glastechn. Ber., 1956, 29, № 12, 483—487 (нем.; рез. англ., франц.)

При использовании газоразрядных ламп из простого кварцевого стекла образуется озон в больших кол-вах, что является помехой в работе. Озон образуется под действием УФ-излучения с длиной волн 2100 Å и ниже. Чтобы избежать образование озона, повышают поглощаемость в стекле этого излучения, для чего используется кварцевое стекло с небольшими примесями других элементов. В зависимости от характера примеси и ее кол-ва стекло испытывает определенные изменения и приобретает окраску. Проведено испытание оптич. свойств кварцевых стекол «*E*» — для ртутных ламп низкого давления и «38» — для ламп высокого давления до и после их эксплуатации. Оптич. свойства этих стекол сравниваются со свойствами чистого кварцевого стекла. Н. Синельников

51983. **Стекло для стеклянных электродов. Окада Ниси, Имафуки** (硝子電極用硝子について. 岡田辰三, 西朋太, 今吹勝治), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, сент., 949 (японск.)

51984. **Перспективы развития в области технического стекла. Балцар** (Perspektivní výhled v oboru technického skla. Balcar Vojtěch), Sklář a keramik, 1957, 7, № 2, 43—46 (чешск.)

51985. **Влияние механической подготовки и pH на механическую прочность бумаги из стеклянного волокна. О'Лири, Хобс, Миссимер, Эрвинг** (Effects of mechanical preparation and pH on the strength of glass-fiber paper. O'Leary Martin J., Hobbs Robert B., Missimer J. K., Erving James J.), Tappi, 1954, 37, № 10, 446—450 (англ.)

Освещены методы и результаты исследования возможности изготовления из стеклянных волокон бумаги с большим сопротивлением разрыву. Установлено, что поддержание т-ры ~29,5° в процессе размола и pH 3,5 и ниже (до 2,9) обеспечивает получение стеклянной бумаги повышенной прочности на разрыв; pH готовой бумаги при этом будет в пределах 7—7,4. Т-ра подготовки обусловливает термич. расширение стеклянного волокна и снижение поверхностного натяжения и вяз-

кости воды, а pH обеспечивает желатинизацию силиката в поверхностном слое волокон с получением связей между ними при сушке бумаги. М. Белецкая

51986. Современные способы производства стекла. Швейсхеймер (Moderne Methoden der Glas-Fabrikation. Schweisheimer W.), Glass-Email-Keramo-Technik, 1957, 8, № 1, 12—13 (нем.)

Приводятся некоторые данные о работе в США з-да по произ-ву высококачеств. полированного листового стекла (С) методом двухсторонней шлифовки. Ширина ленты 3 *м*, длина от места выработки до места отрезки листов 250 *м*. Обе поверхности каждого листа С абсолютно параллельны. Диаметр шлифовальника 3 *м*, общий вес головок верхнего и нижнего шлифовальных станков ~58 *т*. Каждая пара станков настолько точно сбалансирована, что она приводится во вращение с помощью одного небольшого мотора. После разрезания шлифованные листы С поступают на полировку. Ввиду высокой степени параллельности сторон готовое С пропускает через свои плоскости световой луч без малейшего отклонения. Такое С применяется для военных целей в качестве защитных лобовых С в самолетах и на морских судах. Оно может применяться также для произ-ва высокосортных зеркал, дающих гораздо более четкое и точное отражение, чем зеркала, изготовленные из других С. Для установки на фундамент очень тяжелых машин двухсторонней шлифовки в землю на глубину 30 *м* на скальный грунт было опущено 92 бетонные плиты, каждая из которых имела поперечник в 1,5 *м*. Стандартные размеры выпускаемых листов С 3×4,5 *м*. Для особых целей могут изготовляться листы размером 3×6,25 *м*. А. Бережной

51987. Метод измерения щелочеустойчивости глазурей и надглазурной живописи. Браун, Кук (A method of measuring the alkali resistance of glazes and overglaze decorations. Brown R. J., Cook R. L.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, 35, № 12, 472—475 (англ.)

Метод состоит в измерении потери веса образца после 72 час. его обработки кипячением в 10-ном р-ре $Na_4P_2O_7$. Испытывались глазури с интервалом т-р обжига в пределах 960° (для сырой свинцовой глазури 1160°) и они показали очень слабое разрушение (в 1 *мг* на 6,45 *см*^{2}), в то время как надглазурные краски при этом опробовании значительно разрушались с потерей в весе в пределах 50—100 *мг* на 6,45 *см*^{2}. Присутствие в глазури 10% обычных пигментов не оказывало существенного влияния на щелочеустойчивость глазури. С. Туманов

51988. Высокотемпературные эмали. Бетцер (Hochtemperaturemails. Betzer Helmut), Silikattechnik, 1957, 8, № 1, 20—22 (нем.)

Низколегированные стали перед нанесением покрытия подвергают травлению в 6—8%-ном р-ре H_2SO_4, спец. стали — в смеси HNO_3 и HF. Применяют и светлое травление в атмосфере H_2. Жароупорные сплавы после обезжиривания травят в течение 20 мин. в р-ре (100 *г* $FeCl_3$, 50 *мл* конц. HCl и 850 *мл* H_2O) при 90°. Применяют также пескоструйную обработку. Эмали содержат мало B_2O_3 и щел. окислов. Наряду с SiO_2 в них вводят огнеупорные компоненты Al_2O_3, CeO_2, Cr_2O_3, BaO, TiO_2, ZrO_2, и минералы — диаспор, нефелин-сиенит. Для улучшения сцепления с хромо-никелевыми сплавами добавляют 2—10% V_2O_5 на 100 вес. ч. фритты. Для покрытий с малым коэф. поглощения нейтронов применяют безборные составы. Примерный состав (в мол. %): SiO_2 51,02, BaO 25,51, CaO 6,12, ZnO 5,10, BeO 10,20, P_2O_5 2,05; при размоле на 195 вес. ч. фритты берут (в вес. ч.): CeO_2 75, Cr_2O_3 30, глины 15 и воды 120. Для вольфрама предложен следующий состав (в вес. ч.): $ZrSiO_4$ 9,0, Al_2O_3, 1,5 CoO 0,5, $H_2MoO_4 \cdot H_2O$ 0,02 и декстрина 0,3. Приведены и другие составы. Эмали измельчаются очень тонко: на сите 15 600 *отв/см*^{2} должно оставаться ≤1%. Уд. вес шликера 1,65—1,95. Нанесение производится методом погружения или пульверизацией. Т-ра обжига 1000—1100°, время 4-20 мин. Толщина слоя обожженной эмали составляет 0,025—0,050 *мм*. Покрытия выдерживают длительное нагревание при т-рах до 900°, кратковременное — до 1000°. Они обладают достаточной устойчивостью к резким изменениям т-ры. По изоляционным свойствам они значительно превосходят обычные грунтовые эмали: при 400° и нагрузке 200 *в* сопротивление их составляет 1,6·10^8 *ом·см*. М. Серебрякова

51989. Непрерывная работа печи на заводе по производству эмалированных изделий. Альдингер (Der kontinuierliche Ofenbetrieb im Emaillierwerk. Aldinger Richard), Sprechsaal Keramik, Glas, Email, 1957, 90, № 1, 28—30 (нем.)

Краткий обзор работ по переводу на непрерывный режим печей для обжига эмалированных изделий. Описываются туннельные печи с одной и двумя приводными цепями, на которые подвешивается обжигаемый товар; при двух цепях товар движется в противоположных направлениях, причем уже обожженный товар в зоне охлаждения на одной цепи отдает тепло сырому товару, подвешенному на другой цепи. Печи этого типа отапливаются газом, нефтью или электроэнергией. Бесконечная транспортерная цепь, установленная над печью, снабжена стержнями из высокоогнеупорной стали, проходящими через прорези в печном своде. Обжигаемые изделия навешиваются на указанные стержни или устанавливаются на подвешенные к ним полки. Благодаря замене муфельных периодич. печей туннельными достигнуто значительное снижение себестоимости эмалированных изделий за счет сокращения обслуживающего персонала (в 4 раза), а также уменьшения расхода топлива и транспортных затрат. Однако в связи с большими капиталовложениями установка туннельной печи экономична лишь при производительности ≥4 *т* за 24 часа. Электрич. кольцевые печи непрерывного действия успешно используются на небольших предприятиях, работающих в 1 или 2 смены. Товар из такой печи поступает в правку, а затем по транспортерной ленте — через спец. канал на охлаждение. Для обслуживания электропечи достаточно 1 человека. С. Берзон

51990. Поведение эмалированного стального листа при кавитации. Пецольд, Бетцер (Über das Verhalten von emailliertem Stahlblech bei Kavitation. Petzold Armin, Betzer Helmut). Silikattechnik, 1956, 7, № 11, 466 (нем.)

В связи с возобновлением вопроса об эмалировании гребных винтов пароходов были произведены лабор. испытания различных типов эмалей на кавитационную устойчивость. Метод состоял в том, что образец, вращаясь в перпендикулярной плоскости, пересекал струи воды, испытывая в 1 мин. 6000 ударов водяных капель. Кавитационный эффект измерялся потерей в весе образца. Испытанию подвергались: 1) нормальная грунтовая эмаль 0,1, 0,3 и 0,4 *мм* толщиной; 2) покровная эмаль «синяя глазурь»; 3) прозрачная эмаль, 4) синяя покрывная эмаль; 5) титановая эмаль «F»; 6) титановая эмаль «Z». Во всех случаях наблюдалось быстрое разрушение эмали и через 10—15 мин. обнажался основной металл. Проведенные испытания вновь подтвердили непригодность эмалировки для защиты от кавитации независимо от типа эмалей. А. Быков

51991. Огнестойкие красочные пигменты. Фивегер (Feuerbeständige Farbkörper. Viehweger Fritz), Sprechsaal Keramik, Glas. Email, 1956, 89, № 19, 449—453; № 20, 476—477; № 21, 499—500 (нем.)

Изучались цирконо-ванадиевые огнестойкие пигменты, в которые входили также другие составляющие.

Было проведено 3 серии опытов, в которых получались желтые, зеленые и бирюзовые пигменты. В 1-й серии (желтые краски) лучшие результаты были получены с составами, содержащими (в %): ZrO_2 80—90, гидрата окиси V 8—18, и TiO_2 1,5. Все пигменты обжигали при 1160—1180° и затем опробовали при изготовлении цветных полевошпатовых глазурей с т-рой обжига в 1200—1220°. Во 2-й серии опытов зеленые пигменты содержали SiO_2 в пределах 8,5—35%. В 3-й серии опытов (бирюзовые пигменты) содержание SiO_2 повышено до 49% и с полевошпатовыми глазурями были получены бирюзово-зеленые окраски с сероватым оттенком. На основании проведенных экспериментов рекомендуются следующие составы новых пигментов (в %): желто-оранжевый № 8 — титановой к-ты б/водной 1,5, гидрата окиси ванадия 11,5, ZrO_2 87,0%; травянисто-зеленый № 4 — титановой к-ты б/водной 1,5, гидрата окиси ванадия 15, ZrO_2 65, тонкоразмолотого SiO_2 18,5, и бирюзово-синий № 15 — $BaCO_3$ 8,5, гидрата окиси ванадия 12,5, ZrO_2 48,0, тонкоразмолотого SiO_2 31. Материалы смешиваются в шаровой мельнице, сливаются в чаши, высушиваются досуха, просеиваются и обжигаются в капселях в пределах 1180—1300°. Было выяснено поведение этих красок в глазурях различного состава: свинцовых, борных, борно-свинцовых и щел.; в свинцовых и борно-свинцовых глазурях окраска пигментов очень хорошо развивается, в боросиликатных несколько слабее; в щел. полевошпатовых глазурях на т-ру 1180—1200° желтые и бирюзово-синие развиваются очень хорошо, в щел. же глазурях на т-ру 1280—1320° зеленые тона переходят в светло-зеленые и бирюзовые тона разрушаются. Подглазурные краски из 3 основных пигментов под всеми изучавшимися глазурями дали безукоризненные результаты. До т-р 1200—1250° все три разработанных пигмента устойчивы. Был предложен более устойчивый и более чистой окраски, чем № 15, бирюзовый пигмент № 24 состава: гидрата окиси ванадия 4%, ZrO_2 58%, тонкоразмолотого кварца 29% и двойного фторида 9,0%. В заключение отмечается возможность получения различных тонов зеленых пигментов от смешения желто-оранжевого пигмента № 8 с бирюзовыми № 15 или № 24. С. Туманов

51992. Суспензии драгоценных металлов и применение их в электротехнике и электронике. Лангли (Precious metal suspensions for electrical and electronic use. Langley Robert C.), Ceramic Ind., 1956, **67**, № 4, 116—117 (англ.)

Отмечается применение драгоценных металлов — Pt, Pd, Au, Rh и их сплавов, наносимых на стекло, глазурованную и неглазурованную керамику, кварц, слюду, графит, эмалированную сталь, Al и некоторые типы нержавеющих сталей с целью получения герметич. спая или определенного электрич. сопротивления. Суспензии изготовляются из тонких порошков металлов на органич. связующем, наносятся кисточкой на изделия и обжигаются при соответствующей т-ре. А. Быков

51993 П. Машина для оплавления краев стеклянных трубок. Дихтер (Maschine zum Verschmelzen der Ränder an Glasröhren. Dichter Jakob). Пат. ФРГ 948352, 30.08.56

Машина для оплавления и выравнивания краев стеклянных трубок отличается тем, что сильно нагретый с помощью горелки конец трубки размягчается, при этом отверстие несколько сужается, после чего в него вводится в горизонтальном направлении спец. оправка, которая снова расширяет отверстие и выравнивает его диаметр. Машина имеет несколько оправок, устанавливаемых на отдельном приспособлении, которое движется с той же скоростью, что и приспособление, подающее трубки к горелкам, причем оправки свободно входят в разогретый конец трубки и выходят из него. Сначала оплавляется и выравнивается один конец трубки, затем второй. Машина снабжена приспособлением для запаивания дна трубок. А. Бережной

51994 П. Процесс производства стеклянных изделий. Моррилл (Process of fabricating glass articles. Morrill Vaughan, Jr). Пат. США, 2735230, 21.02.56

Патентуется способ произ-ва стеклянных пипеток, применяемых для измерения определенных кол-в крови с точным, заранее определяемым объемом и постоянством внутреннего диаметра ствола пипетки. Способ состоит в том, что стеклянная трубка-заготовка, толщина стенок которой и внутренний диаметр могут быть неравномерными, насаживается с двух концов на две фасонные утолщенные оправки, формующие расширенную часть пипетки. Кроме того, через трубку и упомянутые 2 оправки пропускается тонкий круглый сердечник, служащий для предварительного формования ствола пипетки. Трубка, надетая на указанные оправки, нагревается горелками до т-ры, лежащей выше начала размягчения стекла; при этом спец. вращающимися роликами, обкатывающими трубку снаружи, ее заставляют принять внутри точную форму и размеры оправок. Затем внутренний сердечник извлекается из трубки и вместо него вставляется другой еще меньшего диаметра для окончательного формования тонкого капилляра пипетки. После этого при помощи горелок и спец. вращающихся профилирующих роликов трубка в ее узкой части разрезается на 2 равные половины, причем в этот же момент выдуваются шарики на концах каждой из половин и сами концы принимают конусообразную форму готового изделия. Наконец, каждая из 2 полученных трубок зажимается в вертикальном положении узким концом во вращающиеся патроны-держатели, в нижнюю открытую расширенную часть помещается маленькое цилиндрич. тело, после чего нижняя и верхняя части приводятся в соприкосновение друг с другом и запаиваются в пламени горелки при непрерывном вращении и заглаживании шва спец. плиткой. Подачей сжатого воздуха внутрь трубки во время спайки обеспечивают получение постоянных и одинаковых размеров и объема расширенной части готовой пипетки. Приведены схематич. чертежи установки. А. Бережной

51995 П. Способ и приспособление для уменьшения полосности ленты стекла, непрерывно вытягиваемой из расплавленной стекломассы. Тум, Рамзауэр, Килиан (Verfahren und Einrichtung zur Minderung der Welligkeit eines aus der Glasschmelze kontinuierlich gezogenen Glasbandes. Thum Rudolf, Ramsauer Rembert, Kilian Georg). Пат. ГДР, 11503, 19.04.56

Способ уменьшения полосности ленты стекла непрерывного вертикального вытягивания состоит в том, что с одного или обоих концов подмашинной камеры (К) по обе стороны ленты стекла вводится подогретый газ, движущийся прямо или противоточно и перпендикулярно направлению движения ленты. Вводимый газ подогревается в подмашинной К до 250° и в турбулентном потоке направляется вдоль ленты в основном между поверхностью холодильников и стенкой К, а выше холодильников — между лентой стекла и стенкой К, а затем отсасывается эксгаустером со стороны, противоположной входному отверстию для газа. Применяемый газ представляет собой смесь воздуха, засасываемого благодаря существующему в К разрежению, с камерным или печным газом. Газы, вводимые со стороны, противоположной их входу, вблизи бортов ленты стекла подвергаются воздействию другого нагретого газового потока, поднимающегося вертикально вверх по всей ширине пространства между лентой стекла и стенкой К. Подогрев газов и турбулентный характер их движения обеспечиваются двумя или более газовыми

горелками. Языки пламени горелок направлены под углом 60° к направлению движения газового потока. Газ к горелкам подводится по трубопроводу, проходящему через торцовую стенку подмашинной К. Приведены чертежи устройства подмашинной К с горелками, трубами-эксгаустерами и газовыми трубопроводами.

А. Бережной

51996 П. Способ изготовления электродного стекла для измерения pH. Швабе (Verfahren zur Herstellung von Elektrodenglas zur pH-Messung. Schwabe Kurt), Пат. ГДР 11584, 7.05.56

Способ изготовления электродного стекла для измерения pH в щел. среде и при высоких т-рах отличается тем, что в литиевых стеклах, содержащих 20—25% Li_2O, 5—8% окислов щел.-зем. металлов и кремнезем, часть SiO_2 замещается одним или несколькими окислами тяжелых металлов переменной валентности. Стекла состава (в %): Li_2O 24, CaO 6, ZrO_2 2, ThO_2 2, SiO_2 66 легко выдуваются в мембраны и обладают прямолинейной функцией pH вплоть до pH 14 даже в однонормальном щелочно-натриевом р-ре, не обнаруживая при этом повышенного сопротивления. Срок службы их при 100° доходит до 1 года. Из стекла состава Li_2O 23, BaO 6, TiO_2 3, UO_2 3 и SiO_2 65 легко получить прозрачные непористые мембраны, обладающие высокой проводимостью и температурной устойчивостью. В качестве добавок других окислов тяжелых металлов для замещения части SiO_2 в указанных стеклах рекомендуются также V_2O_5, WO_3 и MoO_3.

А. Бережной

51997 П. Электропроводящая прозрачная стеклянная пластинка. Лайтл (Elektrisch leitende, transparente Glasscheibe. Lytle William Orland) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Пат. ФРГ 948915, 6.09.56

Способ получения электропроводящей прозрачной, не подвергающейся обледенению стеклянной пластинки отличается тем, что на 2 противоположных края ее наносятся тонкие полоски из электропроводящей и прозрачной SnO, на которые затем накладывается пара серебряных электродов таким образом, что часть края полосок SnO оставляется непокрытой электродами, после чего вся поверхность пластины и ее края покрываются тем же слоем из SnO, хорошо сцепляющимся с электродами и с поверхностью стекла. Электроды изготавливаются смешением порошкообразного металлич. Ag или Au со стекловидной спекшейся и размолотой фриттой, которая может состоять из свинцового глета и борной или кремневой к-ты. К полученной массе добавляют в качестве связки терпентинное масло, воду или спирт для удобства нанесения электродного слоя пульверизацией или намазыванием. Толщина электродов не должна превышать 0,13 *мм*, лучше всего ~0,075 *мм*. Способ состоит в том, что обрабатываемый лист стекла нагревается до т-ры >260°, но ниже т-ры плавления стекла, затем на наружную поверхность листа наносится электропроводящий прозрачный слой SnO. После охлаждения пластины большая часть этого слоя удаляется действием разб. неорганич. к-ты (соляной, серной или азотной) в смеси с металлич. Zn, Cd или Al. Оставляются только узкие полоски по краям. На пластину наносятся силикатно-серебряные электроды, и она помещается в печь, где нагревается сначала до 150° для подсушки электродного слоя, а затем до 520—620° с выдержкой в течение 1—2 мин. При этом силикатно-металлич. слой плавится, прочно прилипая к поверхности стекла и к электропроводящему слою. Затем пластина извлекается из печи, и прежде чем она успеет значительно охладиться, на всю ее поверхность вторично наносится слой SnO. Таким образом, вблизи внутреннего края каждого из электродов пластина оказывается покрытой двойным электропроводящим слоем. Этим достигается хороший электрич. контакт между наносимым слоем и электродами, а также исключается возможность возникновения перенапряжения на краях и концах электродов и связанного с этим перегрева и разрушения электропроводящего слоя. Приведен состав р-ра для нанесения электропроводящего оловянного покрытия.

А. Бережной

51998 П. Эмалирование металлических изделий с применением угля. Комацу (炭素を鋼材の表面に融着せしめたる製品. 小松英次郎). Японск. пат. 1567, 26.03.54

На поверхность металлич. изделия, промытого к-той или очищ. песком, наносится слой состава (в %): SiO_2 43—65, Al_2O_3 3—7, B_2O_3 8—15, Na_2O 8—15, CaF_2 4—7, CoO 0,2—2, глина 2—3, после чего изделие нагревается до т-ры 850—920°. Затем на этот слой наносится другой слой, состоящий в основном из угля, и к которому, в качестве связующего, добавляется небольшое кол-во стекла, а также глины и воды, после чего изделие снова выдерживается при т-ре 800—850°, при которой угольный порошок спекается за счет подмешанного стекла и одновременно наплавляется на ранее нанесенный слой. Покрытие не трескается при нагревании до 300° и быстром охлаждении в воде при 8°, устойчиво против истирания, обладает сопротивлением в 50 *Мом* при напряжении 500 *в*, не появляется изменений после выдержки в течение 5 час. при т-ре 800°.

З. Завьялов

См. также: Использование телевизионной техники 53155. Электрич. св-ва стекла 50624, 50625. Термо-эдс в стекле 50627. Античные стекла 50627

Вяжущие материалы, бетон и другие строительные материалы

Редакторы *Ю. М. Бутт, А. С. Пантелеев*

51999. Физико-химические процессы при промышленном получении извести-пушонки. Бакман (Physikalisch-chemische Probleme bei der industriellen Kalkhydratherstellung. Backman A.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 6, 262—275 (нем.; рез. англ., франц.)

Обзор данных о физ.-хим. изменениях, сопутствующих процессу гашения извести в пушонку. Приводятся данные, характеризующие тиксотропию растворных смесей. Согласно проведенным опытам внутренние силы трения между частицами извести преобладают над псевдоколлоидными свойствами растворных смесей. Особое внимание уделено вопросу пластичности этих смесей. По современным взглядам пластич. текучесть колл. гелей является следствием притяжения ядрами молекул воды с образованием поверхностного слоя и мицелл. Силам поверхностного притяжения у пушонки соответствуют силы побочных валентностей, обусловливающие способность кристаллита связывать до 8 молекул H_2O на одну молекулу $Ca(OH)_2$ с образованием поверхностного слоя. При произ-ве пушонки это означает, что для придания растворной смеси наибольшей пластичности следует стремиться к такому состоянию продукта, при котором процессы присоединения воды и обезвоживания происходили бы максимально быстро и полно. Указывается, что сцепление извести является ее важнейшим свойством как строительного материала. Рассматриваются также процесс отвердевания карбонизированной штукатурки и его зависимость от свойств извести; влияние состава песка на консистенцию растворных смесей; возможность применения для растворных смесей гидроокиси Ca.

Е. Штейн

52000. Проблемы упаковки. Результаты опытов по уплотнению материала. Цандер (Verpackungspro-

bleme: Ergebnisse der bisherigen Versuche mit verdichtetem Material. Zander H. von), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 12, 541—545 (нем.; рез. англ., франц.)

Описываются опыты по уплотнению извести-пушонки при упаковке ее в бумажные клапанные мешки. Автором сконструирована 2-штуцерная вакуумная упаковочная машина, которая обеспечивает значительное уплотнение извести (до 900 *г/л*) и, следовательно, значительную экономию мешков. Большее уплотнение нецелесообразно, так как может привести к образованию плотных комков, не рассыпающихся при опорожнении мешка. Практически целесообразно уплотнять известь до 600*г/л* против 450, достигаемых в обычных упаковочных мешках. Производительность вакуумной машины 12 *т/час*. Принцип вакуумирования может быть применен и при упаковке сыпучих материалов в открытую тару, а также для предварительного уплотнения материалов, поступающих в обычные упаковочные машины. Установлено, что при упаковке материала после предварительного уплотнения вторичное разрыхление ≤10%. Предлагается новый способ уплотнения извести или цемента перед упаковкой, основанный не на вакуумировании, а на применении вибрационных камер, обтянутых проволочной сеткой. Материал, попадающий в камеры, под действием вибрации отдает часть заключенного в нем воздуха, который через сетку выводится наружу. При этом воздух оказывается совершенно свободным от пыли. Б. Левман

52001. **Автоклавные известково-глиняные материалы из литых и пластичных смесей. Волженский А. В., Федин А. А.** В сб.: Крупноразмерн. силикатн. и пеносиликатн. изделия М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1956, 119—159

Установлена возможность изготовления известково-глиняных автоклавных материалов (ИГАМ), об. в. 800—1500 *кг/м³*, с $\sigma_{сж}$ 80—350 и $\sigma_{из}$ 20—60 *кг/см²*. Для произ-ва ИГАМ наиболее целесообразно применять молотую негашеную известь (с добавлением к смеси 1% ссб) и тощие, а также среднепластичные глины. М. Маянц

52002. **Применение молотой негашеной извести в производстве центрифугированных автоклавных материалов. Болквадзе Л. С.**, Тр. Груз. политехн. ин-та, 1956, № 6 (47), 106—109 (рез. груз.)

Центрифугированные автоклавные известково-песчаные бетоны (Б) на основе молотой извести обладают высокой плотностью и прочностью до 500—800 *кг/см²*. Водопоглощение Б составляет 9%, коэф. размягчения 0,85. Изделия из Б выдерживают без видимых изменений до 200 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Модуль упругости высокопрочных Б равен 200 000—250 000 *кг/см²*, сила сцепления с арматурой составляет до 70 *кг/см²*. М. Маянц

52003. **К вопросу о стойкости известково-песчаных автоклавных изделий при систематическом действии воды. Попов Н. А., Чеченин М. Е.** В сб.: Крупноразмерн. силикатн. и пеносиликатн. изделия. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1956, 27—36

В известково-песчаных материалах при воздействии воды и агрессивных сред имеют место деструктивные процессы, сопровождающиеся значительным разупрочнением. Стойкость цементных бетонов в условиях сульфатной, магнезиальной и углекислой агрессий (марка бетона «150—200») значительно выше, чем известково-песчаных автоклавных изделий. М. Маянц

52004. **Безавтоклавные известковые материалы с применением вибропомола. Буткевич Б. К.**, Сб. тр. Респ. н.-и. ин-та местных строит. материалов, 1956, № 11, 17—34

Использование смешанного известково-шлакового вяжущего, состоящего из 33% извести и 66% топливного шлака, подвергнутого вибропомолу, позволяет получить стеновые камни марок «35»— «100», отличающиеся удовлетворительной водостойкостью (коэф. размягчения 0,7—1,0), морозостойкостью (15 циклов), воздухостойкостью и теплозащитными свойствами. М. Маянц

52005. **Газогипс — теплоизоляционный материал. Ежов Б.**, Строит. материалы, 1956, № 12, 24—25

В качестве газообразователя при изготовлении газогипса применялись мергелистая глина и сернокислый Al. Об. вес газогипса 500—800 *кг/м³*, прочность при сжатии 10—36 *кг/см²*, коэф. теплопроводности 0,12—0,17 *ккал/м час град*, водопоглощение 38—36%. В водонасыщ. состоянии газогипс временно снижает прочность на 40—50%. И. Смирнова

52006. **Изучение использования гипса, получающегося в качестве побочного продукта при производстве солей. Нагаи** (製塩副産石膏(特にスケール)の利用研究. 永井彰一郎), 日本塩學會誌, Нихон сио гаккайси, Bull. Soc. Salt. Sci. Japan, 1955, 9, № 2, 24—27, № 6, 5—8 (японск.)

52007. **Физические и механические свойства литой гипсовой штукатурки: штукатурка AB/2. Расселл, Блейки** (Physical and mechanical properties of one cast gypsum plaster: plaster AB/2. Russell J. J., Blakey F. A.), Austral. J. Appl. Sci., 1956, 7, № 2, 176—190 (англ.)

Приведены данные о физ.-хим. свойствах строительного гипса. Показано, что модуль Юнга, предел прочности при сжатии и растяжении, плотность и максим. расширение после схватывания уменьшаются с увеличением кол-ва воды затворения. Коэфф. Пуассона остается неизменным для данного водогипсового отношения. Свойства материалов изучены в возрасте до 12 месяцев. И. Смирнова

52008. **Расчет трехкомпонентной сырьевой смеси по предельным дозировкам. Вирелья-Блода** (Cálculo de crudos de tres componentes mediante dosificaciones límites. Virella Bloda Alberto), Cemento-hormigón, 1954, 20, № 248, 439-446 (исп.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 46608.

52009. **Присадка золы при обжиге клинкера. Мусялик** (Absorpcja popiołu przy wypale klinkru. Musialik Mieczysław), Cement. Wapno. Gips, 1957, 13, № 1, 12—15 (польск.)

Предложенный Окороковым расчетный способ определения величины присадки золы топлива при обжиге клинкера проверялся на примере 6 вращающихся печей различной длины и диаметра. Результаты наблюдений показывают, что различные составные части золы неодинаково поглощаются клинкером. Особенно большие колебания наблюдаются в содержании Fe_2O_3, очевидно, эта окись попадает в клинкер из магнезитовой футеровки. Увеличение содержания MgO в сырьевой смеси снижает кол-во Fe_2O_3, уносимой с поверхности огнеупоров. Для проверки этого предположения необходимо собрать дополнительные материалы по различным печам, а также исследовать вопрос о распределении Fe_2O_3 между стекловидной и другими фазами огнеупорной футеровки. Б. Левман

52010. **Контроль качества клинкера. Мордухович** (Mbi kontrollin korrent te kualitetit te klinkerit. Morduhoviç M. A.), Teknika, 1955, 2, № 5, 27 (албанск.)

52011. **Взаимодействие портландцементного клинкера с тонкослойными магнезиальными футеровками в условиях водяного охлаждения зон спекания. Ключаров Я. В., Михайлова Н. К.**, Тр. Гос Всес. ин-та по проектир. и науч.-исслед. работам в цемент. пром-сти, 1955, № 18, 88—106

52012. Использование сланцевого кокса для получения цементного клинкера. Ходоров Е. И., Косарева В. М., Тр. Гос. Всес. ин-та по проектир. и науч.-исслед. работам в цемент. пром-сти, 1956, вып. 19, 67—83

Описываются схема и результаты лабор. и полузаводских испытаний установки с шахтной печью по произ-ву цементного клинкера из сланцевого кокса и известняка с добавкой и без добавки антрацита. Приводятся также данные опытов по изысканию способа повышения прочности обжигаемых гранул. Установлено, что присутствие в сланцевом коксе горючих составляющих (10—15%) снижает расход условного топлива при обжиге клинкера с 200 *кг/т*, как это имеет место при обжиге обычного сырья, до 50 *кг/т*. Добавка 1,5—2,0% сульфитно-спиртовой барды сообщает достаточную прочность гранулам. Структура получаемого клинкера не отличается от обычной, цемент марок «300» и «400».
В. Тимашов

52013. Экономическая эффективность использования сланцевого кокса камерных печей для производства портландцемента. Кулль Э. В., ENSV teaduste Akad. Toimetised. Ühiskonnateaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. обществ. н., 1956, **5**, № 3, 235—246 (рез. эст.; англ.)

Опытное произ-во цемента марки «400—500» из сланцевого кокса на з-дах «Пунане-Кунда» и им. Воровского в Ленинграде показало, что стоимость сырья снижается на 37—38% и технологич. топлива — на 9—10%; производительность вращающихся печей в среднем уменьшается на 20%. Себестоимость цемента на з-де им. Воровского была ниже на 11,7%, а на з-де «Пунане-Кунда» — выше на 0,6% по сравнению с цементом на обычном сырье. Автор считает, что вопрос о произ-ве цемента из сланцевого кокса нельзя считать полностью разработанным как с технологич., так и с экономич. точек зрения. Г. Копелянский

52014. О влиянии первичных неустойчивых расплавов на процесс клинкерообразования. Чебуков М. Ф., Пьячев В. А., Цемент, 1956, № 5, 16—19

Исследовано влияние на процесс клинкерообразования первичных неустойчивых расплавов (ПНР), образующихся при быстром обжиге сырьевой смеси, содержащей легкоплавкие компоненты. Путем подбора кол-ва и состава ПНР, обладающих низкой вязкостью и высокой реакционной способностью, можно создать условия для быстрого обжига алитового клинкера с высоким содержанием силикатов. Содержание в шихте достаточного кол-ва ПНР требуемых свойств обеспечивается применением никелевых шлаков (Ш), а также смеси титанистых доменных Ш с медными Ш, образующими при нагреве жидкую фазу, через которую проходят р-ции клинкерообразования. Возможно применение медных Ш в смесях с известняком и кремнеземистыми добавками (песком, опокой), содержащими небольшое кол-во Al_2O_3, при доведении глиноземного модуля шихты до 0,5—1,0. Г. Копелянский

52015. Развитие науки о коллоидах и современная теория схватывания цемента. Колодзинский (Rozwój wiedzy o koloidach a nowoczesna teoria wiązania cementu. Kołodziński Wojciech), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12**, № 12, 276—279 (польск.)

Твердые коллоидные частицы обладают упорядоченной кристаллич. структурой и играют большую роль в процессе схватывания портландцемента. При затворении цемента небольшим кол-вом воды происходит быстрое насыщение р-ра и образование коллоидов. Условия схватывания цементной массы неблагоприятны для образования крупных кристаллов. Процесс схватывания цемента зависит также от формы кристаллов алита. По данным Гжимека, цемент, содержащий кристаллы алита меньшего размера и удлиненной формы, обладает более высокой прочностью, чем цемент, состоящий из алита с размерами зерен >40 μ и правильной формой кристаллов. Б. Левман

52016. Добавки, влияющие на условия схватывания цемента. Грюнер, Бастиан (Środki wpływające na warunki wiązania cementu. Grüner Małgorzata, Bastian Stanisław), Mater. budowl., 1956, **11**, № 11, 368—374 (польск.)

Дается обзор добавок (Д), применяемых в технологии цемента и бетона для улучшения их строительно-технич. свойств. Рассматривается хим. природа действия Д, ускоряющих и замедляющих процессы схватывания. В Польше применяются, наряду с общеизвестными видами Д, как гипс, $CaCl_2$ и др. соединения хлора, соляная к-та, жидкое стекло (ЖС) и др., три вида искусств. Д, ускоряющих схватывание: флуобизоль (на основе ЖС, фторсиликата Na и мыла), муросан В (на основе ЖС и небольших кол-в хлористого Zn, калиевого мыла и отходов переработки дерева) и рапидоль (по составу близок к муросану). В малых кол-вах (1—2%) эти Д ускоряют начало схватывания и замедляют конец его. При добавке 5% значительно сокращаются сроки начала и конца схватывания цемента. Все Д, как правило, понижают прочность цемента в поздние сроки твердения (с 3 суток). В качестве замедлителей схватывания применяются фосфорная к-та, хлористый Zn, сахар, крахмал. Б. Левман

52017. Электролиты как ускорители твердения портландцемента. Аяпов У., Вестн. АН КазССР, 1956, № 12, 77—87 (рез. казах.)

Активность электролитов в отношении ускорения твердения портландцемента рекомендуется выражать величиной, обратно пропорциональной произведению суммы размеров составляющих их ионов на сумму кол-ва зарядов последних. Чем меньше это произведение, тем больше активность электролита. По активности ионы могут быть расположены в следующие ряды: анионы — $Cl^- > SO_4^{2-}$ > комплексные ионы; катионы — $Li^+ > Na^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Fe^{3+} > Al^{3+} >$ комплексные ионы. Ускоряющее действие электролитов на процесс твердения объясняется их диспергирующим воздействием на частицы портландцемента, увеличением поверхности взаимодействия с водой и увеличением степени диссоциации последней. В качестве наиболее эффективных и дешевых электролитов рекомендуются NaCl и NH_4Cl. Наиболее активным электролитом является LiCl, но он дефицитен и дорог. Г. Копелянский

52018. Об усадке твердеющего цемента. Чернин (Über die Schrumpfung des erhärtenden Zementes. Czernin W.), Zement — Kalk — Gips, 1956, **9**, № 12, 525—530 (нем.; рез. англ., франц.)

С помощью объемомера исследовались явления усадки чистого цементного теста в замкнутой системе цемент — вода. Эти явления отличны от усадки, происходящей при высыхании р-ра с удалением воды из системы. Объемная усадка в реагирующей системе цемент — вода практически выражается так, как если бы на всем протяжении процесса твердения на каждые 100 *г* цемента испарялось ~6 *мл* воды. Напряжения, возникающие в обычном р-ре или бетоне в результате этого «самовысыхания», незначительны и составляют лишь небольшую часть обычных усадочных напряжений. Однако жирные р-ры и бетоны во избежание излишних напряжений должны твердеть в воде. Явление «самовысыхания» играет существенную роль в повышении морозостойкости бетона в ранние сроки твердения. По данным последних американских исследований, между усадкой в замкнутой системе (Δw) и кол-вом химически связанной воды (w_n) существует следующая зависимость: $w_n = 4\Delta w$. Таким образом,

измерение усадки с помощью объемомера может служить средством наблюдения за развитием процесса гидратации. Величина объемной усадки цементного теста с добавкой кварцевой муки может характеризовать в общем виде стандартную прочность цемента. Сравнение величины объемной усадки и показателей стандартной прочности при низких т-рах дает основание считать, что в этих условиях образуются продукты гидратации с бóльшим содержанием воды. Б. Левман

52019. Влияние глиежа на морозо- и атмосферостойкость портландцемента. Мякинченко М. И., Канцепольский И. С., Изв. АН УзССР, 1956, № 12, 77—83 (рез. узб).

Исследовали морозостойкость образцов из цементного р-ра состава 1 : 3 пластичной консистенции. Образцы изготовляли на портландцементе (ПЦ), содержавшем (в %): C_3A 4, C_4AF 18. Глиеж содержал до 3,5% активного глинозема, активность по поглощению извести за 15 титрований составила 53 *мг* CaO на 1 *г*; опока и трепел имели активность 361 и 338 *мг* CaO. Глиеж добавлялся в кол-ве 15, 30 и 50% от веса смешанного вяжущего, а трепел и опока в кол-ве 15%. Образцы замораживали при т-ре —11÷26°. Атмосферостойкость изучалась на образцах восьмерках при воздушном (на открытом воздухе) и комбинированном воздушно-водном хранении. Т-ра воздуха колебалась от —15° до +40° и относительная влажность от 20 до 80%. Глиеж — ПЦ, содержащий 30% глиежа, после 100 циклов замораживания и оттаивания имел такую же морозостойкость, как и чистый ПЦ. Пуццолановый ПЦ, содержащий 50% глиежа, выдерживает 50 циклов замораживания и оттаивания. Он атмосферостоек и может применяться наравне с ПЦ в наземных сооружениях. И. Смирнова

52020. Производство цемента. Джонс (Cement manufacture. Jones K. E.), Australas Engr., 1956, 48, Aug., 70—73 (англ.)

Описывается цементный з-д Дэрра в провинции Квинсленд (Австралия), на котором в качестве известнякового компонента сырьевой смеси применяется коралл (К). К добывается на коралловом рифе в 65 *км* от з-да с помощью «шагающей» драги, оборудованной вращающимися резцами из марганцевой стали, и центробежным насосом подается в виде жидкой пульпы (Ж : Т = 10 : 1) на спец. баржи. Мощность насоса 500 *т* К в час (на твердое в-во). Баржи доставляют коралловую пульпу к заводской пристани и выгружают ее в воду, откуда К вычерпывается грейфером и направляется в отстойники. Глина добывается в карьере возле з-да и после отмучивания добавляется к К. Конечная влажность шлама 38%. З-д оборудован 4 вращающимися печами, в том числе 2 новыми (2,7×105 *м*). Длинные печи имеют 2 расширенные зоны: подготовки материала (диам. 3,2 *м*) и спекания (диам. 3,8 *м*). Отходящие газы с т-рой 260° обеспыливаются в электрофильтрах. Длинные печи оборудованы колосниковыми холодильниками переталкивающего типа. Транспорт материала на з-де в основном пневматический. Б. Левман

52021. О термичности гаже-цементов. Кутателадзе, Кинкладзе (გაჯი-ცემენტების თერმულობის შესახებ. ქუთათელაძე კ. ს., კინკლაძე ქ. ა.), საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის შრომები. Тр. Груз. политехн. ин-т, 1956, № 5 (46), 106—116 (груз.; рез. русск.)

Добавка гажи к портландцементному клинкеру заметно снижает термичность цемента. Это вызвано наличием в гаже гипса, активного SiO_2 и гидроокиси железа, которые при гидратации входят во взаимодействие с минералами клинкера. Наличие $CaCO_3$ в гаже также способствует снижению термичности, при этом $CaCO_3$ действует как микронаполнитель. М. Степанова

52022. Сульфатостойкие цементы. Кинд В. В. Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 54—62

Приводится краткая характеристика сульфатостойкого портландцемента (ПЦ), пуццолановых и шлаковых ПЦ, сульфатно-шлакового цемента (Ц) и ангидрито-глиноземистого Ц, а также соображения о наиболее рациональном использовании их в строительстве. Указывается, что сульфатостойкий ПЦ при значительном содержании в воде сульфатов не является вполне сульфатостойким. Рекомендуется для повышения сульфатостойкости несколько понижать величину коэф. насыщения. Отмечается также нецелесообразность введения в состав сульфатостойкого ПЦ гидравлич. добавки (ГД), учитывая ее отрицательное влияние на морозостойкость бетона. Наиболее целесообразно применение сульфатостойкого ПЦ в гидротехнич. сооружениях северных морей. Пуццолановые и шлаковые ПЦ стойки по отношению как к сульфоалюминатной, так и к гипсовой коррозии. Наблюдающаяся в некоторых случаях недостаточная сульфатостойкость пуццолановых и шлаковых ПЦ объясняется недостаточным содержанием ГД и ее низкой активностью, повышенным содержанием в добавке активного глинозема и высоким содержанием в клинкере C_3A. Рекомендуется наименьшее содержание активных ГД в 25%, а среднеактивных 30%. Сульфатостойкими являются также пуццолановые ПЦ на основе обожженных глин, при содержании их в 30—40%. Положительное влияние глинитной добавки объясняется наличием в добавке активных кремнезема и глинозема. Подобные ПЦ имеют большое значение в Средней Азии. Сульфатно-шлаковый Ц отличается повышенной стойкостью по отношению к сульфатно-магнезиальной, к углекислой и общекислотной агрессии. Рекомендуется расширение произ-ва сульфатно-шлакового Ц и внедрение его в практику гидротехнич. строительства, особенно в южных районах. Ангидрито-глиноземистый Ц обладает высокой стойкостью в сульфатно-магнезиальных средах и при наличии углекислой и общекислотной агрессии. Его применение особо рекомендуется в зимнее время, а также при необходимости быстрого ввода сооружений в эксплуатацию. Г. Копелянский

52023. К вопросу сульфатостойкости цементов Закавказья. Монина Н. Л., Изв. Тбилисск. н.-и. ин-та сооруж. и гидроэнерг., 1955, № 8, 13—21

52024. Пылевидная зола для изготовления цемента. Ватанабэ (セメント用フライアッシユ. 渡邊幸三郎), 窯業協會誌, Ёгё кёкайси, J. Ceram. Assoc. Japan, 1956, 64, № 720, C67—C73 (японск.)

52025. Портландцемент с добавкой золы-уноса Грузинской ГРЭС. Яшвили А. И., Изв. Тбилисск. н.-и. ин-та сооруж. и гидроэнерг., 1955, № 8, 23—43

52026. Тонкомолотый сланец как добавка к цементу. Осидзе В. И., Монина Н. Л., Изв. Тбилисск. н.-и. ин-та сооруж. и гидроэнерг., 1955, № 8, 3—7

52027. О методах испытания прочности цемента. Попович, Уйхейи (A cementszilárdság vizsgálati módszereiről. Popovics Sándor, Ujhelyi János), Építőanyag, 1956, 8, № 9, 336—344 (венг.)

Рекомендуется метод испытания образцов пластичной консистенции с переменным В/Ц, при котором прочность на сжатие цементного р-ра (1 : 3) соответствует прочности на сжатие бетонных образцов. Д. Пюшпеки

52028. Новый материал для тампонирования глубоких скважин. Смит (A new material for deep well cementing. Smith Dwight K.), J. Petrol. Technol., 1956, 8, № 3, 59—63, discuss. 63—64 (англ.)

Описывается известково-пуццолановое вяжущее (ИПВ), предназначенное для цементирования глубоких нефтяных скважин (от 1800 до 5400 *м*) в условиях уме-

ренных и высоких т-р и непригодное для т-р ниже 60°. Кроме извести-пушонки и пуццоланы (летучей золы), ИПВ содержит также ускоритель или замедлитель твердения. Прочность ИПВ не падает в последующие сроки твердения. При твердении ИПВ не образуются растворимые соединения, чувствительные к действию сульфатных вод, что значительно повышает его стойкость в агрессивной среде. Уд. вес р-ра из ИПВ колеблется в незначительных пределах и зависит от уд. веса и водопотребности пуццоланового компонента. Опыт применения ИПВ при тампонировании нефтяной скважины глубиной 2730 *м* показал, что р-р обладает повышенной подвижностью и легко поддается накачиванию.

Б. Левман

52029. **Новый цемент с малым водоотделением. Портер** (New cement cuts water loss. Porter Edward W.), Canad. Oil and Gas Inds, 1956, **9,** № 11, 115—119 (англ.)

Для улучшения свойств тампонажного цемента применены три новые добавки под фирменным обозначением «лайасел». Добавка D (один из видов диатомита) понижает плотность цементного р-ра. Добавка LWL (продукт обработки целлюлозы) служит для регулирования потери воды и загустевания цементного р-ра. Добавка A (спец. вид силиката Na) вводится как ускоритель твердения в тех случаях, когда не нужно замедлять загустевание р-ра. Эти добавки позволяют снизить плотность цементного р-ра для тампонирования скважин до 1,23 *г/см³*, а потерю воды до 10 *мл/час* (против 1400—2000 *мл/час* у цемента без добавок). Добавка D вводится в виде порошка в обыкновенный портландцемент в кол-ве 10—40%, добавка LWL — в кол-ве 0,3—0,7%, добавка A — в кол-ве 3%. Хорошие результаты дает комбинированная добавка, составленная из всех трех добавок в указанных дозировках. Описываются результаты применения этих добавок по опыту бурения 750 нефтяных скважин.

Б. Левман

52030. **Мазутный цемент. Мак-Лафлин, Хауэр** (A report to the industry on diesel oil cement. McLaughlin Charles, Hower Wayne F.), World Oil, 1955, **141,** № 7, 153—154, 164 (англ.)

Разработан новый способ тампонирования нефтяных скважин с помощью цементного р-ра, изготовляемого из портландцемента, моторного (дизельного) мазута и поверхностноактивной добавки (ПАД). Вместо дизельного мазута может быть применен керосин с добавкой небольшого кол-ва сырой нефти. Так как р-р не содержит воды, он при накачивании в скважину не начинает схватываться до тех пор, пока не достигает уровня воды. Введение ПАД позволяет увеличить содержание цемента в смеси с дизельным мазутом, а также облегчает проникновение воды в цементный р-р даже при отсутствии в скважине перепада давлений. Поглощение воды вызывает быстрое уплотнение р-ра с уменьшением его объема. Приводятся результаты применения мазутного цемента в различных условиях бурения и тампонирования скважин.

Б. Левман

52031. **Технико-экономический анализ производства и применения пластичного шлакового цемента. Ролек** (Analiza techniczno-ekonomiczna produkcji i stosowania cementu żużlowego plastycznego. Rolek Mieczysław), Cement. Wapno. Gips, 1956, **12,** № 10, 213—217 (польск.)

Рекомендуется применение пластичного шлакового цемента (70—80% гранулированного шлака и 30—15% портландцемента или извести и гипса), приготовляемого непосредственно на стройке или на предприятиях стройдеталей.

Е. Стефановский

52032. **Исследование доменных шлаков термографическим методом. Ломмацш** (Untersuchung von Hochofenschlacke mit der Differentialthermoanalyse. Lommatzsch Alexander), Silikattechnik, 1956, **7,** № 11, 468 (нем.)

Термограммы остеклованных основных доменных шлаков, растертых в порошок (зерна $<120\mu$) и затворенных 31% воды, после 2- и 7-суточного твердения при 18—21° и относительной влажности 65±5% имеют резкий эндотермич. эффект при 180° (отдача воды), переходящий далее в экзотермич. (ЭТ) с пиками при 800 и 900°. При 850 и 1000° ЭТ эффекты резко снижаются, приближаясь к нулю. Наблюдаемые ЭТ пики при 800 и 900° достаточно велики при добавлении к шлаку до 10% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. При более высоких добавках двуводного гипса абс. величина ЭТ пика резко уменьшается. Уменьшение величины ЭТ эффекта наблюдается также и при увеличении времени твердения образцов.

Е. Штейн

52033. **О пуццоланах. Уэмура** (ポゾランについて. 植村次郎), 材料試験, Дзайрё сикэн, J. Japan Soc. Test. Mater., 1956, 5, № 34, 398—403 (японск.)

52034. **Возможные факторы, определяющие гидравлическую активность пуццолан. Сринивасан** (The probable factors governing puzzolanic action. Srinivasan N. R.), J. Scient. and Industr. Res., 1956, **A15,** № 11, 500—504 (англ.)

Современная характеристика пуццолановых материалов (ПМ) и теория, объясняющая механизм их действия как добавок в цементе и бетоне, неточны и недостаточны. Многие ПМ одинакового хим. и минералогич. состава обладают различной гидравлич. активностью. На основе исследований обожженных глин показано, что гидравлич. активность ПМ зависит от их структуры. ПМ с несовершенной, нарушенной структурой, характеризующиеся плохой кристаллизацией, обладают более высокой активностью, что можно объяснить большей способностью их к р-циям в твердом состоянии. Важную роль играет и величина уд. поверхности, поскольку тонкий помол вызывает серьезные нарушения кристаллич. решетки и усиливает внутренние напряжения. Но в некоторых случаях этот фактор не оказывает влияния (напр., с материалами типа кварца). Гидравлич. активность ПМ зависит также в значительной мере от характера ионов в кристаллич. решетке, размеров ионных радиусов и возможности размещения в решетке ионов Ca.

Б. Левман

52035. **Исследование гидравлических добавок вулканического происхождения. Рояк С. М., Мышляева В. В., Тандилова К. Б.,** Сб. научн. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 95—111

Сравнительной характеристикой кислых и основных добавок вулканич. происхождения (ДВП) является содержание растворимого глинозема (РГ), определяемого по выщелачиванию 6%-ной HCl. Для кислых ДВП наблюдается некоторая зависимость между содержанием РГ, активностью по поглощению CaO и величиной п. п. п. Твердение цементов в 10%-ном р-ре Na_2SO_4 сопровождается образованием сульфоалюмината Ca (САК), а в 5%-ном р-ре — также и кристаллизацией свободного гипса. При введении в цементы ДВП степень участия РГ в образовании САК, при нахождении цементов в 1 и 5%-ных р-рах Na_2SO_4, невелика; образование САК отрицательно влияет на сульфатостойкость цементов в том случае, если отношение активности ДВП в *мг* CaO к % РГ <10—15. При испытании ДВП рекомендуется определение: активности по поглощению CaO; хим. и минералогич. состава, а также характера породы (по методу А. Н. Заварицкого) и содержания РГ. См. также РЖХим, 1957, 12656

Г. Копелянский

52036. **Вяжущие свойства речного ила. Такада, Асано, Ногути** (河川水泥の凝集. 高田成夫, 淺野陵吉, 野口豊), セメントコンクリート, Сэмэнто

конкурито, Cement and Concrete 1956, № 111, 26—31 (японск.)

52037. **Современное состояние портландцементной промышленности.** Каптаноглу (Modern Portland Cimentosu Istihsali. Kaptanoglu Y. Mühendis), Demir ve Çelik, 1955, 4, № 3, 57—66 (турецк.)

52038. **Применение вяжущих и растворов в водопроводном деле.** Дельбек (L'utilisation des liants et mortiers en couverture plomberie. Delebecque M.), Batir, 1956, № 61, 42—47 (франц.)

Приведен обзор основных вяжущих и их технич. характеристики по действующим нормам и рекомендована область их применения в строительстве.
И. Смирнова

52039. **Электрооборудование вращающихся печей.** Вебер (Elektrische Ausrüstungen für Drehofenanlagen. Waeber H. G.), Zement-Kalk-Gips, 1956, 9, № 11, 486—496 (нем.; рез. англ., франц.)

52040. **Цементные заводы с шахтными печами.** Свобода (Vývoj cementárni so šachtovými pecami a ich projekcia. Svoboda K.), Stavivo, 1956, 34, № 11, 398—402 (словацк.; рез. русск., нем.)

Приводятся общие сведения о шахтных печах и краткое описание цементного з-да, оборудованного шахтными печами в г. Быстре в Чехословакии.
М. Степанова

52041. **Шахтная печь Де-Ролл.** Хьюз (The de Roll vertical kiln. Hughes H. Herbert), Mining Engng, 1956, 8, № 12, 1199—1204 (англ.)

Швейцарская фирма Де-Ролл с 1950 г. строит шахтные клинкерообжигательные печи двух типов: диам. 1,8 *м* с суточной производительностью 75—85 *т* и диам. 2,4 *м* — 150 *т*. Грануляция материала происходит в тарельчатом грануляторе с добавкой 12—14% воды. Загрузка гранул в печь производится с помощью регулируемой вращающейся воронки. Разгрузочная решетка с 3-шлюзовым затвором обеспечивает непрерывный выход клинкера из печи. Расход тепла на обжиг ⩽900 *ккал/кг* клинкера, а расход электроэнергии 12—14 *квт-ч/т* клинкера. Установка с 2 печами обслуживается 2 рабочими. Фирма сконструировала новую шахтную печь, работающую на жидком и газовом топливе. Печь имеет не круглое, а овальное сечение. Вокруг печи на участке зоны клинкерообразования расположено устройство для сжигания топлива, откуда горячие газы пропускаются через слой загрузки, опускающейся вниз. Печь оборудована теплообменником, позволяющим использовать тепло выходящего клинкера и части отходящих газов для подогрева вторичного воздуха. Для эффективного сгорания топлива требуется мощная воздуходувка, вследствие чего общий расход электроэнергии несколько выше.
Б. Левман

52042. **Вопросы работы трубных мельниц.** Танака (Rohrmühlen — Probleme. Tanaka T.), Zement-Kalk—Gips, 1956, 9, № 12, 530—533 (нем.; рез. англ., франц.)

Автор анализирует данные о работе трубных мельниц в японской цементной пром-сти и выводит ряд зависимостей, которые могут быть положены в основу расчетов при конструировании мельниц для помола сырья, клинкера и угля. На основе опытных данных выводится статистич. ф-ла зависимости между диаметром и длиной мельницы. Автор приходит к выводу, что длина является функцией диаметра. Оптимальная величина заполнения мельницы шарами составляет по расчетным и опытным данным ~30% (к общему объему агрегата). Аналитически выведено ур-ние, характеризующее основную зависимость между величиной диаметра и производительностью мельницы. Автор нашел, что производительность мельницы пропорциональна величине диаметра в степени 2,7, а расход энергии с увеличением диаметра растет в степени 2,5. Следовательно, с увеличением размеров мельницы достигается более высокий к. п. д. Эти расчеты подтверждаются данными заводского опыта. В заключение автор дает ф-лу, характеризующую оптимальный размер шаров для различной тонкости помола.
Б. Левман

52043. **Поведение смешанных цементов при воздействии повторного замораживания.** Молдован (Comportarea cimentîrilor amestecate la acțiunea înghețului repetat Moldovan V.), Ind. construcțiilor și mater. constr., 1956, № 10, 624—628 (рум.; рез. русск., нем.)

Изучена морозостойкость бетонов, изготовленных на смешанных цементах, содержащих 50% добавок различной степени дисперсности. Образцы в виде кубов со стороной 10 *см*, изготовленные на цементе Р-500, цементе с добавкой доменного шлака, песка, золы ТЭЦ и с добавкой трасса, выдерживались 1—2 дня в формах, 7 дней в воде и 21 день на воздухе, после чего одна часть образцов хранилась в воде в лаборатории и вторая — в ночное время на морозе, а в дневное время — в воде в течение 46 суток. Испытания показали, что частичная замена цемента шлаком снижает прочность образцов на 5%, золой — на 27—31, трассом — на 19—26 и песком — на 21—42%.
Я. Матлис

52044. **Физическая структура и свойства бетона.** Пауэрс (The physical structure and engineering properties of concrete. Powers T. C.), Civil and Struct. Engrs Rev., 1956, 10, № 6, 272—276; № 7, 329—334 (англ.)

I. При отвердевании цементного теста образуется система из частиц цемента (Ц), в заполненном водой пространстве. В результате хим. р-ций между Ц и водой возникают новые твердые продукты, которые занимают больший объем, чем занимал Ц. Приведены диаграммы, показывающие соотношение между непрогидратированным и прогидратированным Ц и водой. Для определения структуры цементного камня важно установить, какое в-во заполняет пространство, ранее занимаемое водой. С этой целью изучают состояние воды в затвердевшем продукте. По поглощению высушенными образцами воды можно вычислить истинную поверхность, занятую молекулами воды, вовлеченными из воздуха. Кол-во вовлеченных из воздуха молекул воды зависит от влажности среды. Материал, занимающий пространство, ранее заполненное водой, является в основном цементным гелем. Есть и не гелеобразные продукты, как, напр., кристаллы гидроокиси Са. Плотность цементного теста зависит от плотности геля и капиллярной пористости. Показана зависимость теплоты гидратации Ц от кол-ва связанной или неиспаряемой воды. Приведены данные об относительной степени гидратации Ц в зависимости от его минералогич. состава и возраста твердения. Физ. свойства Ц зависят не только от того, какая часть Ц гидратирована, а главным образом от того, насколько пространство, занимаемое ранее водой, заполнено продуктами гидратации.

II. Образующийся в результате гидратации Ц гель имеет волокнистую структуру. Капиллярная пористость геля может быть уменьшена 2 способами: путем дальнейшей гидратации Ц (с течением времени) и путем уменьшения величины В/Ц. Прочность структуры в целом зависит от кол-ва геля, заполняющего доступные пространства. Отношение объема геля к занимаемому им пространству является функцией степени гидратации Ц и исходной величины В/Ц. Кроме того, прочность цементного камня также зависит от кол-ва воздуха, содержащегося в тесте. Объемные изменения бетона: усадка или набухание связаны с потерей образцами воды или насыщением их водой. Помимо этого, имеются гидротермальные объемные изменения бетона, обусловленные различием энтропии воды геля и ка-

пиллярной воды. Гидротермальные объемные изменения достигают наибольшей величины при относительной влажности воздуха 70%. Приведены данные, характеризующие зависимость водопроницаемости теста от капиллярной пористости. Морозостойкость бетона может быть повышена путем увеличения в нем кол-ва воздуха. Качество бетона определяется структурными свойствами цементного теста. Следует отметить, что вода в бетоне будет постоянно в движении, так как состояние геля будет изменяться в зависимости от влажности, давления, т-ры и напряжения. Деформации ползучести бетона обусловлены передвижением воды из одного места в другое и связанной с этим усадкой и набуханием бетона. Все особенности поведения бетона связаны с его колл. структурой. П. Зильберфарб

52045. Производство и контроль качества заполнителей — песка и гравия. Мортон (Sand and gravel aggregates—production and quality control. Morton B. L.), Cement, Lime and Gravel, 1956, **31**, № 1, 11—15 (англ.)

52046. Обзор методов испытания заполнителей для бетона, не применяемого для строительства дорог и аэродромов.— (A review of the methods of testing aggregates for structures other than roads and airfield runways.—), Proc. Instn Civil Engrs, 1955, Part 1, **4**, № 3, 353—384 (англ.)

В зависимости от условий работы сооружений к заполнителям (З) могут предъявляться требования в отношении формы зерен, зернового состава, величины адсорбции воды, уд. и об. веса, однородности свойств, петрографич. характеристики, механич. прочности, загрязнения глинистыми и илистыми частицами, а также растворимыми в воде солями, физ. и хим. стойкости под воздействием высокой т-ры, химстойкости при р-циях с щелочами цемента, атмосферостойкости. На поведение З может оказывать влияние ряд факторов, не связанных с свойствами самих З, напр. методы перемешивания З с цементирующим в-вом, методы транспортирования, уплотнения бетона и отделки изделий. Приведены данные, характеризующие поведение легких и тяжелых З под воздействием различных факторов (высокой т-ры, хим. воздействия и пр.). Описаны методы определения различных свойств З с ссылкой на существующие стандарты. П. З.

52047. Значение качества цемента для получения долговечных бетонов. Шестоперов С. В., Тр. Совещания по химии цемента.М.,Промстройиздат, 1956, 401—414

Морозостойкость (М) бетона (Б) зависит от ряда факторов: минералогич. и хим. состава цементного камня (ЦК), и, в частности, степени водостойкости отдельных составляющих (напр., гидрата C_3A); величины контракции, результатом которой является образование воздушных буферов в капиллярах ЦК; добавки гипса, являющегося регулятором распределения воды в момент контракции; структуры клинкера; введения воздухововлекающих добавок и электролитов; качества приготовления бетонных смесей и пр. Разрушение Б при морозостойком заполнителе происходит послойно, от периферии к центру, а не по всему объему Б, где происходит охлаждение и замораживание; при неморозостойком — также и по месту нахождения заполнителя. Применение пластифицирующих добавок оказывает положительное влияние только при свежих цементах (Ц). Более тонкий помол высокоалюминатного Ц без одновременного увеличения добавки гипса не увеличивает М. При введении гипса и сульфитно-спиртовой барды более тонкий помол приводит к значительному повышению М высокоалюминатного и малоалюминатного Ц. Ц должны классифицироваться не только по активности, но и по условиям воздействия на ЦК внешней среды. Е. Штейн

52048. Рекомендуемая практика оценки результатов полевых испытаний бетона на сжатие. Кордон (Recommended practice for evaluation of compression test results of field concrete. Cordon William A.), J. Amer. Concrete Inst., 1956, **28**, № 6, Part 1, 561—579 (англ.)

Описываются результаты испытаний прочности бетона в полевых условиях. Характеризуются различные методы проведения испытаний и виды контрольно-измерительных приборов. На основе контрольных диаграмм делаются следующие выводы: 1) В/Ц должно быть снижено для повышения средней прочности или коэф. колебания прочности должен быть уменьшен для снижения задаваемой прочности; 2) необходимо обеспечивать идентичность условий проведения испытаний с тем, чтобы нижний предел колебаний средней прочности не был ниже допускаемой средней величины С. Круглов

52049. Зависимость прочности бетона от температуры среды. Ядзава, Ямаути (舗装コンクリートの強さと養生温度, 矢澤徳治, 山内三千), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 109, 29—30 (японск.)

52050. Влияние температуры на прочность бетона при сжатии. Малхотра (The effect of temperature on the compressive strenght of concrete. Malhotra H. L.), Mag. Concrete Res., 1956, **8**, № 23, 85—94 (англ.)

Проводились опыты с бетонными образцами диам. 5 *см* и длиной 10 *см*, изготовленными из портландцемента, речного песка и гравия при различных В/Ц и составах бетона. Прочность образцов на сжатие при т-ре до 600° не зависит от В/Ц, но определяется отношением заполнители : цемент. У тощих смесей потеря прочности относительно меньше, чем у жирных. При стандартном испытании прочности на сжатие в период нагревания образцы под нагрузкой показали меньшую потерю прочности, чем без приложенной нагрузки. Прочность понизилась еще больше (примерно на 20%) при охлаждении образцов после нагревания. Б. Левман

52051. Влияние вида песка и цемента на трещинообразование при высыхании и усадке. Говард, Ида (Sands and cements affect drying and shrinkage cracks. Howard E. L., Ida James), Rock Prod., 1956, **59**, № 10, 226, 228, 232 (англ.)

Проводились лабор. исследования влияния 10 видов песка в сочетании с 5 цементами различного химико-минералогич. состава на образование трещин в бетоне. Установлено, что добавка 15% смешанного песка, состоящего из обычно применяемой фракции, и песка размером — 30 меш уменьшает образование трещин. Добавка другого смешанного песка с модулем крупности 2,82 полностью устранила трещинообразование. Б. Левман

52052. Начальное термическое расширение изоляционного огнеупорного бетона. Краули (Initial thermal expansion characteristics of insulating refractory concretes. Crowley M. S.), Amer. Ceram. Soc. Bull., 1956, **35**, № 12, 465—468 (англ.)

Приводятся данные лабор. исследований изменения длины опытных образцов размером 15 × 2,5 × 2,5 *см* при повышении т-ры. Из-за сложности состава бетона лабор. определение степени термич. расширения является в настоящее время единственно надежным. Испытания показали, что наименьшее термич. расширение имеют бетоны на основе высокопрочного портландцемента. С. Круглов

52053. Исследование по выбору метода лабораторного определения реакционной способности заполнителя к щелочам цемента. Чаудхури, Чакраборти (Investigations to find out a suitable

laboratory test method for evaluation of cement alkali aggregate reactivity. Chowdhury K. P., Roy, Chakraborty S. K.), Indian Constr. News, 1956, **5**, № 6, 78—79, 81—83, Indian Ceram, 1956, **3**, № 7, 221—230 (англ.)

Проведенные исследования показали, что для определения реакционной способности заполнителя (З) по отношению к щелочам достаточно пользоваться методом хим. анализа, при помощи которого устанавливается растворимость (*SC*) кремнезема З и степень уменьшения щелочности (*RC*) р-ров NaOH или KOH. Дополнительно микроскопич. исследованием определяется наличие в затвердевшем бетоне силикагеля, образующего оболочку вокруг частиц З. Разрушительный характер З определяется величиной *RC* и отношением *SC* : *RC*. Если последнее >1, то З представляет опасность для бетона. Степень разрушительного действия З может быть установлена посредством определения величины *RC*. В этом случае испытание образцов на расширение излишне. Если цемент содержит >0,6% щелочей, испытание З на р-цию с щелочами обязательно. Б. Левман

52054. Метод измерения поверхностной текстуры заполнителя. Райт (A method of measuring the surface texture of aggregate. Wright P. J. F.), Mag. Concrete Res., 1955, **7**, № 21, 151—160 (англ.)

Разработан метод колич. измерения поверхностной текстуры частиц заполнителя для бетона. Частица помещается в синтетич. резину, и с нее делается препарат для микроскопич. исследования. Расстояние между камнем и резиной увеличивается с помощью проекционного микроскопа в 125 раз. Длина полученного очертания измеряется и сравнивается с длиной линии шероховатости, нанесенной в виде ряда хорд. Разность этих двух величин принимается за меру шероховатости. Метод дает хорошо воспроизводимые результаты. Однако ввиду малой длины измеряемых линий необходимо большое кол-во измерений для получения достаточно точных средних величин. Б. Левман

52055. Dresinate X — новый воздухововлекающий материал, используемый при строительстве плотины в Сакума. Есигоси, Ходзуми, Осай (佐久間ダムに用いた新しい AE 材 Dresinate X. 吉越盛次, 穗積豊, 太齊宗一), 土木技術, Добоку гидзюцу, 1955, **10**, № 6, 13—21, № 7, 25—30 (японск.)

52056. Исследование качественного состава бетона при помощи рентгеновских и гамма-лучей. Нариока, Омура, Какутани (X線 よび γ 線によるコンクリート配合比の 研 究. 成岡昌夫, 大村裕, 角谷保), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсе ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1956, 8, сент., 22 (японск.)

52057. Зависимость между размером частиц крупного заполнителя бетона и расслоением бетонной смеси. Цутихаси, Осиуми (粗骨材の粒度とコンクリートの分離との關係. 土橋宜夫, 鷲海浩), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 111, 15—25 (японск.)

52058. Состав высокопрочного бетона и его деформация при сжатии. Йокомити, Хитоцуги, Хаяси (高强度普通コンクリートの配合および壓縮ひずみ. 横道英雄, 一木保夫, 林正道), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1955, № 105, 2—5 (японск.)

52059. Изготовление добавок при цементировании оснований. Гёбель, (Bereitstellung der Zuschlagstoffe bei der Bodenvermörtelung. Goebel Wolfgang), Strassen- und Tiefbau, 1956, **10**, № 9, 586—588 (нем.)

Приведено описание установки по изготовлению связующего для стабилизации оснований. И. Смирнова

52060. Новый простой метод испытания пластичности свежеприготовленной бетонной смеси с помощью прибора Келли. Рик (Der. Kelly — Ball — eine neue einfache Prüfmethode für die Plastizität von Frischbeton. Rick), Strassen- und Tiefbau, 1957, **11**, № 1, 24 (нем.)

Рекомендуется определять пластичность бетонной смеси погружением в нее железного стержня диам. 150 *мм* Способ пригоден, если максим. крупность заполнителя ⩽ 50 *мм*. М. Маянц

52061. Пенобетон на базе нефелинового цемента. Боженов П. И., Сатин М. С., Архитектура и стр-во Ленинграда, 1956, № 4, 31—32

В случае обработки пенобетона паром высокого давления и применения в качестве вяжущего нефелинового цемента можно получать пенобетон, не уступающий по основным показателям изготовленному с применением высокомарочного портландцемента. Повышенная вязкость теста из нефелинового цемента, а также сравнительно короткие сроки схватывания, обеспечивающие фиксацию вспененной массы до начала разрушения пены, дают возможность изготовлить безосадочный пенобетон для крупноразмерных изделий. М. Степанова

52062. Костровый бетон. Срнский (Pazderový beton. Srnský L.), Stavivo, 1956, **34**, № 10, 364—365 (чешск.; рез. русск., нем.)

Костровый бетон готовится путем смешения костры (отход при переработке льна, предварительно пропитанный 7,5% р-ром жидкого стекла) с портландцементом в механич. мешалке. Состав 1 $м^3$ кострового бетона: костра измельченная (2—10 *мм*), 175 *кг*, цемент 400—450 *кг*, жидкое стекло 37,5 *л*, вода 462,5 *л*. Смешивание ведется в течение 3—5 мин., затем смесь запрессовывают в формы нужного размера вручную или с помощью поверхностного вибратора и оставляют в форме на 24 часа, после чего плиты вынимают из форм и хранят некоторое время (14—28 дней) до отвердевания. Б. Адамец

52063. Бетон с добавкой золы. Мидзукоси (フライアッシユ. コンクリートについて. 水越達雄), 電力, Дэнрёку, Electric Power, 1956, **40**, № 5, 42—47 (японск.)

52064. Использование в бетоне летучей золы пылеугольного топлива. Петерс (Die Verwertung von Flugasche im Beton (Literaturbericht) Peters H.), Betonstein — Ztg, 1957, **23**, № 1, 27—34 (нем., рез. англ., франц.)

Обзор литературных данных по применению в бетоне летучей золы пылеугольного топлива. Оптимальная добавка золы повышает конечную прочность бетона, его стойкость в минерализованных водах, водонепроницаемость, уменьшает усадку, тепловыделение и выцветы на изделиях. М. Маянц

52065. Малоцементные гидротехнические бетоны на базе карадагского трасса. Завриев К. С., Кобахидзе М. Г., Неткачев М. И., Сб. тр. Тбилисск. ин-та инж. ж.-д. трансп., 1956, № 30, 15—29

Исследовали в бетоне 3-компонентные цементы, состоящие из 75—42% карадагского трасса, 25—7,5% гидравлич. извести и 0—50% портландцемента (ПЦ) марки «400». Бетон испытывался на прочность, водонепроницаемость, морозостойкость, деформативные свойства и усадку. Бесцементные бетоны, содержащие 280—320 *кг* сложного вяжущего на 1 $м^3$ бетона, имели прочность при сжатии R_{90}= 50—65 $кг/см^2$; бетоны с расходом сложного вяжущего 240—380 $кг/м^3$ (портландцемента 50% от веса вяжущего) имели прочность R_{90}= 104—273 $кг/см^2$. По водонепроницаемости бетоны, содержащие 50% ПЦ от веса сложного вяжущего, имели марку В-8 и морозостойкость, превышающую марку Мрз-50. Усадка бетонов, содержащих 40 и 20% ПЦ и бесцемент-

ного бетона, составляла в первые 30 суток 0,45—0,52 *мм/м.* И. Смирнова

52066. **Методы приготовления бетона в разных странах. I, II, III. Сираяма** (各國のコンクリート調合法.I, II, III. 白山和久), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1956, № 56, 50—56, № 2 (57), 61—67; № 3 (58), 67—73 (японск.; рез. англ.)

52067. **Бетон для противоприливных дамб. Кита** (防潮堤のコンクリート. 木田五一郎), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 114, 12—19 (японск.)

52068. **О применении жесткого бетона с целью экономии цемента и повышения качества бетона. Цзян Цзя-фэнь.** (關於採用干硬性混凝土節約水泥提高混凝土質量的體會. 蔣家奮), 工程建設, Гунчэн цзяньшэ, 1956, № 6/75, 49—52 (кит.)

52069. **Оценка прочности бетона по степени поверхностной твердости. Сака** (表面硬度法による實コンクリートの强度判定. 坂静雄), 京都大學工學研究所彙報, Кёто дайгаку когаку кэнкюсё ихо, Bull. Engng Res. Inst. Kyoto Univ., 1955, 8, сент., 22—23 (японск.)

52070. **Испытание на удар бетона, применяемого для дорожных покрытий. Акаси, Ватанабэ** (舗裝用コンクリートの非破壞試驗. 明石外世樹, 渡邊昭彥), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 107, 10—14 (японск.)

52071. **Влияние размеров бетонных образцов на среднюю прочность и стандартное отклонение. Невилл** (The influence of size of concrete test cubes on mean strength and standart deviation. Neville A. M.), Mag. Concrete Res., 1956, 8, № 23, 101—110 (англ.)

На основе статистич. обработки результатов испытаний свыше 300 бетонных кубов 3 размеров установлено, что образцы меньшего размера (6—8 *см*) имеют значительно более высокую среднюю прочность и повышенное стандартное отклонение по сравнению с кубами размером 12,5 и 15 *см*. Исходя из этого, можно полагать, что стандартное отклонение, получаемое при испытании растворных образцов-кубов размером 6—8 *см*, дает несколько завышенные показатели влияния различных видов цемента на качество бетона. Б. Левман

52072. **Пропарочные камеры. Грант** (Kilns. Grant William), Concrete, 1956, 64, № 12, 31—34 (англ.)

Рассматриваются различные факторы, которыми следует руководствоваться при конструировании пропарочных камер на бетонных з-дах: расстояние от камеры до машины, формующей блоки, производительность машины, способ подачи пара и др. Сравниваются различные методы герметизации камер и системы паропроводов. Описываются приборы для измерения т-ры и влажности воздуха в камерах. Даются рекомендации по конструированию устройств для выпуска отработанного пара. С. Круглов

52073. **Технология бетона и техника бетонных работ. Тацута, Кота, Косака, Кондо, Сираяма, Мураками** (コンクリートの施工技術. 龍田泰弘, 幸田太一, 小坂賢二, 近藤芳美, 白山和久, 村上忠直), 建築技術, Кэнтику гидзюцу, Build. Engng, 1956, № 60, 1—142 (японск.)

52074. **Морской песок как заполнитель бетона, применяемого при строительстве железобетонных сооружений. Коно, Осима** (鉄筋コンクリート工事用骨材としての海砂. 狩野春一, 大島久次), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 110, 30—35 (японск.)

52075. **Зависимость водонепроницаемости бетона от напряженного состояния образцов. Лавринович Е. В.,** Гидротехн. стр-во, 1957. № 1, 39—42

Напряженное состояние бетона существенно влияет на его водопроницаемость. При изменении сжимающих напряжений в образце от 0 до 2 *кг/см²* скорость фильтрации в результате упругих деформаций бетона уменьшается почти в 2 раза. При назначении марки бетона и определении его водопроницаемости надлежит учитывать напряжения, возникающие в нем в натурных условиях. М. Степанова

52076. **Вакуумная обработка бетонного дорожного покрытия. Саката, Ватанабэ** (舗裝コンクリートの眞空施工. 坂田中, 渡邊昇), セメントコンクリート, Сэмэнто конкурито, Cement and Concrete, 1956, № 111, 2—12 (японск.)

52077. **Исследование свойств холодных асфальтовых мастик, затворяемых на битумных эмульсионных пастах. Глебов П. Д., Попченко С. Н., Ильяшев Г. М.,** Изв. Всес. н.-и. ин-та гидротехн. 1956, 56, 82—100

Изучали свойства мастик, состоящих из битумных паст в сочетании с заполнителями из кирпичного и доломитового порошка, портландцемента, пылеватого песка и песчаной пыли. Отмечается, что холодные асфальтовые мастики пригодны для заполнения деформационных швов и штукатурной гидроизоляции гидротехнич. сооружений. И. Смирнова.

52078. **Из английской практики изготовления и укладки смоляных и асфальтовых смесей для дорожных покрытий. Темме** (Aus der englischen Praxis der Herstellung und Verlegung von, Teer- und Asphaltmischmakadam. Temme Th.), Strassen-Asphalt- und Tiefbau-Technik, 1956, 9, № 9, 332—335 (нем.)

Описаны способы изготовления смесей для дорожного строительства и подземных сооружений. В качестве связующих материалов используются смолы, битумы, эмульсии. В качестве наполнителя — дробленый камень (базальт, гранит, известняк, доменный шлак). М. Марьясин

52079. **Объемные изменения в растворах и бетонах. Андерегг, Андерегг** (Some volume changes in mortars and concrete. Anderegg F. O., Anderegg J. A.), ASTM Bull., 1955, № 210, 60—64, discuss. 64—65 (англ.)

Опыты проведены с использование кладочных цементов, а также смешанных цементов, приготовленных из смеси кладочного цемента с известью гидравлич., доломитовой, высококальциевой. Образцы из чистого теста и из р-ра подвергались автоклавной обработке. Параллельно изготовлялись опытные образцы кирпичной кладки, выполненной на р-рах с применением кладочных и смешанных цементов. Опыты показали, что величины расширения в образцах из теста намного больше, чем в образцах из р-ра, что объясняется различной жесткостью структуры материала. Р-ции, имеющие место при автоклавной обработке материалов, не воспроизводят процессов гидратации MgO в естественных условиях. Существующие допуски расширения при водотепловой обработке смешанных цементов в автоклавах должны быть пересмотрены. Опыты показали, что величина усадки р-ра зависит от зернового состава песка. Чем больше в песке фракций, проходящих через сито № 50 (с ячейкой 0,247 *мм*), тем больше величина усадки. Величина усадки р-ра оказывает влияние на возникновение начальных трещин в кладке. Приведены данные о величинах усадки бетона, приготовленного на портландцементе и смешанных цементах, в зависимости от величины В/Ц и зернового состава песков. П. Зильберфарб

52080. **Влияние поверхностноактивных добавок на стойкость цементных растворов в агрессивных средах. Стольников В. В.** Сб. науч. работ по химии и технол. силикатов. М., Промстройиздат, 1956, 121—137

Исследовано влияние поверхностноактивных доба-

вок типа смоляных мыл и сульфитно-спиртовой барды на стойкость цементных р-ров при длительном (до 2 лет) хранении их в р-рах сернокислого Na, Mg и NH_4. Установлено, что поверхностноактивные добавки типа смоляных мыл в несколько раз повышают солестойкость образцов, приготовленных из пластичных цементных р-ров, в связи с чем могут быть рекомендованы для гидротехнич. строительства. Сульфитно-спиртовая барда незначительно повышает солестойкость цементных р-ров. Солестойкость повышается как при снижении В/Ц и сохранении номинального состава р-ра, так и при уменьшении расхода цемента при сохранении В/Ц постоянным. Г. Копелянский

52081. **Водопроницаемость цементного камня и раствора. Адамович А. Н.**, Изв. Всес. н.-и. ин-та гидротехн., 1956, 56, 129—143

На основе изучения фильтрационных свойств цементного камня и р-ра предложена методика испытания на водопроницаемость. Степень водопроницаемости оценивается путем определения величины коэф. фильтрации по ф-ле $K = Ql / FH$, где K — коэф. фильтрации; Q — объем профильтровавшейся воды; l — высота образца; F — площадь образца; H — напор. М. Маянц

52082. **Армированный асбестоцемент. Пинкель Л. Н.** В сб.: Исследования. Каменные конструкции. М., Гос. изд-во лит. по стр-ву и архитект., 1955, 155—192

52083 К. **Курс по армированному бетону. Люмине** (Cours de béton armé. Luminet P. Paris, Dunod, 1956, 296 p., ill.) (франц.)

52084 Д. **Вязко-пластичные свойства штукатурных растворов. Васильева В. В.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. ин-т инж. гор. стр-ва Мосгорисполкома, 1956.

52085 П. **Установка для получения высокопрочного формовочного гипса. Штейнман** (Anlage zum Erzeugen von Hartformengips. Steinmann Friedrich) Königshütte G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 937998, 19.01.56

Установка для получения высокопрочного формовочного гипса состоит из автоклава, обогреваемого снаружи паром, и обогреваемого таким же образом котла для сушки материала и генератора пара. Установка отличается тем, что автоклав и сушильный котел окружены паровыми рубашками генератора пара, отапливаемыми дымовыми газами, и тем, что обе паровые рубашки соединены между собою отапливаемыми дымовыми газами кипятильными трубками. В котлах предусмотрены мешалки, состоящие из вала с смесительными лопастями. С помощью штурвала или рычага смесительные лопасти могут быть преобразованы в шнековые, предназначаемые для транспортирования материала. Преобразование смесительных лопастей в шнековые осуществляется путем их поворота вокруг своей оси на некоторый угол. В качестве поворотного механизма служит планка, расположенная внутри пустотелого вала. Лопасти эксцентрично соединены с планкой пальцами, выполненными в виде кривошипа. Угол поворота лопастей изменяется путем перемещения планки вдоль оси вала. Е. Штейн

52086 П. **Вращающийся барабан для обжига или охлаждения цемента и т. п. материалов. Штамм** (Drehtrommel zum Brennen, Trocknen oder Kühlen von Massengut, wie Zement od. dgl. Stahm Karl) [Arno Andreas]. Пат. ФРГ 942858, 9.05.56

Вращающийся барабан для обжига, сушки или охлаждения цемента и т. п. материалов с подъемными лопастями, установленными друг за другом перпендикулярно оси вращения на внутренней поверхности барабана. Внутри кольца, образованного лопастями, на некотором расстоянии от него (в радиальном направлении) установлено распределительное кольцо. Агрегат отличается тем, что распределительное кольцо снаружи ограничено конич. плоскостями, расстояния между которыми увеличиваются к центру. Распределительное кольцо может быть выполнено также в виде отдельных конич. сегментов. В этом случае конич. сегменты устанавливаются по несколько штук (с разным наклоном по отношению к оси барабана) под каждой подъемной лопастью. На сегментах или около них подвешиваются цепи и т. п. На некотором расстоянии от конич. сегментов по обе стороны расположены дополнительные конич. сегменты, поверхность которых имеет такой же или меньший наклон по отношению к оси печи. Е. Штейн

52087 П. **Способ производства стабилизирующей и пластифицирующей добавки для цементных инъекций. Ямбор, Шторк** (Spôsob výroby stabilizačnej a plastifikačnej prísady do cementových injekcií. Jambor Jaromír, Štork Juraj). Чехосл. пат. 83727, 3.01.55

Способ отличается тем, что добавка состоит из твердого порошкообразного стабилизатора из диатомита и натриевых солей лигносульфоновых к-т, полученных из сульфитных отходов. В качестве порошкообразного стабилизатора используется другой высокоактивный, очень тонко измельченный силикатный материал. Наиболее распространенный способ изготовления добавки заключается в том, что 1 *кг* диатомита тонкоизмельченного и просеянного через сито 4900 отв/см² смешивается с 3 *л* 10—15%-ного р-ра натриевой соли лигносульфоновой к-ты. Этот р-р готовится из сульфитных отходов целлюлозных предприятий, в состав которых входят кальциевые соли лигносульфоновых к-т. Сульфитный экстракт подщелачивают добавкой NaOH, а затем в 10—15%-ный р-р, нагретый до 50—60°, добавляют соду до полного осаждения $CaCO_3$, после чего р-р отфильтровывается. После смешения с диатомитом суспензия высушивается при 60—70°, сухой продукт тонко измельчается и просеивается через сито 4900 отв/*см*². Добавка должна храниться в сухом месте. В цементное молоко вносится 0,5—1% добавки от веса взятого цемента, а в цементный р-р 1—5%. Б. Адамец

52088 П. **Вращающаяся печь** (Rotary kiln) [Kennedy Van Saun Mfg. & Eng. Corp.]. Австрал. пат. 162741, 19.05.55

Описывается вращающаяся печь, в кожухе которой по диаметру и длине равномерно расположены многочисленные отверстия. В футеровке имеются такие же отверстия. Через отверстия, находящиеся друг против друга, пропускаются крестообразно по длине печи пустотелые трубы, вследствие чего печь делится на многочисленные параллельно расположенные камеры. Г. Самохин

См. также: : Коррозия бетона 53452. Автоматизация произ-ва 53554. Битуминозные материалы 52277. Механизм твердения гипса 50709. Автоматизация в цементной пром-сти 53554

ПОЛУЧЕНИЕ И РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ

Редактор *В. Г. Фастовский*

52089. **Установки низкого давления для производства газообразного кислорода. Руэман** (Impianti a bassa pressione per la produzione di ossigeno gassoso. Ruhemann M.), Arco e gas, 1956, 6, № 4, 3—5 (итал)

Описана схема установки низкого давления для получения 200—1000 *м³/час* газообразного кислорода методом ректификации жидкого воздуха (В). Сжатие В

до 4,8 *ати* производится в 2-ступенчатом поршневом компрессоре, после чего В освобождается от углекислоты в 2 скрубберах, включенных последовательно. Затем В охлаждается до 3° в испарителе фреоновой холодильной установки, в результате чего из него удаляется основное кол-во влаги; окончательная осушка В производится в переключающихся силикагелевых адсорберах, из которых В направляется в блок глубокого охлаждения. Здесь В проходит ряд теплообменников и поступает в куб нижней колонны аппарата двойной ректификации. Отсюда часть В (для установок производительностью 200 *м³/час* кислорода ~33%, а для установок производительностью 1000 *м³/час* кислорода ~25%) отбирается для расширения в турбодетандере, перед поступлением в который В подогревается в детандерном теплообменнике. Расширенный в детандере В выводится из установки через систему теплообменников и в процессе разделения не участвует. Воздухоразделительный аппарат обычной конструкции и снабжен переохладителем жидкого азота, направляющегося из карманов конденсатора на орошение верхней колонны. Жидкость из куба нижней колонны проходит через силикагелевые фильтры, задерживающие примеси ацетилена. Ю. Петровский

52090. Каталитическая очистка газов от примеси кислорода. Боресков Г. К., Слинько М. Г., Хим. пром-сть, 1956, № 2, 69—77

Очистку газа от O_2 каталитич. гидрированием последнего можно проводить непрерывно при низкой т-ре (50—100°) и большой объемной скорости (5000—10 000 $час^{-1}$) в течение длительного времени без смены катализатора (К). Рассмотрены вопросы равновесия и кинетики р-ции взаимодействия O_2 с H_2 на наиболее активных катализаторах (К) — Ni, Pd, Pt; отмечено, что активность окисных К значительно ниже, чем у металлов, а это требует повышения т-ры до 300—400°. Приведены расчеты требуемого кол-ва К для заданной степени очистки газов, разогрева системы с определением т-ры поверхности К. Описаны оптимальные условия процесса — т-ра, линейная скорость газового потока, величина зерен К, давление, влияние свойств очищаемого газа, а также технологич. схемы установок — одноступенчатой, многоступенчатой с промежуточной дозировкой H_2 или с циркуляцией очищ. газа.

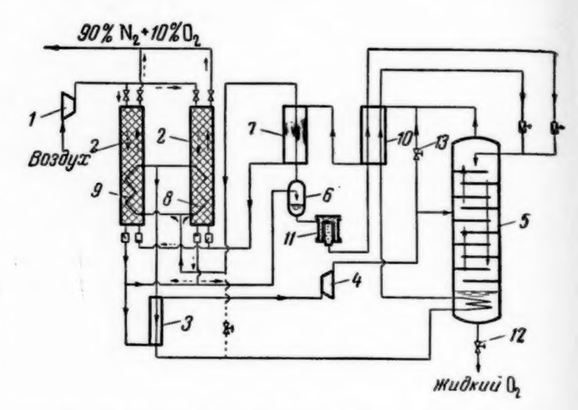
Библ. 10 назв. Г. Рабинович

52091. Новый завод сухого льда. — (New dry ice plant uses standard compressors.—), Industr. Refrig., 1956, **131**, № 2, 19—20 (англ.)

Описано оборудование з-да сухого льда, работающего на естественных месторождениях углекислоты. Сжижение CO_2 производится под давл. 17,5 *кг/см²* и при т-ре —33° в аммиачных кожухотрубчатых испарителях. Жидкая CO_2 хранится в резервуаре диам. 960 *мм* и длиной 5,5 *м*. Получение сухого льда осуществляется на двух прессах с масляным приводом, развивающих давл. 1100 *кг*. При дросселировании CO_2 испаряется 55% жидкости, а остальное кол-во переходит в твердое состояние и прессуется в блоки 250 × × 250 × 275 *мм*, каждый из которых весит 27,5 *кг*. См. также РЖХим, 1957, 1762. Ю. Петровский

52092 П. Установка для получения жидкого кислорода. Беккер, Хартман (Apparatus for obtaining liquid oxygen. Becker Rudolf, Hartmann Wilhelm) [Ges. für Linde's Eismachinen A.-G.]. Пат. США 2737784, 13.03.56

Установка низкого давления для получения жидкого кислорода разделением воздуха (В) в колонне однократной ректификации, отличающаяся применением регенераторов со встроенными в них теплообменниками. В сжимается до 6 *ата* турбокомпрессором *1* и поступает в один из переключающихся регенераторов *2*, где охлаждается, освобождаясь от влаги и углекислоты; бо́льшая часть В подогревается в теплообменнике *3*, после чего расширяется в турбодетандере *4* и поступает в воздухоразделительную колонну *5*. Остальное кол-во В проходит через сепаратор *6*, где отделяется сжижившаяся часть В, и поступает в теплообменник *7*, где происходит дальнейшее охлаждение и конденсация В: образующийся в *7* жидкий В стекает в *6*. Газообразный В из *7* поступает в теплообменники *8* и *9*, встроенные в *2*, где нагревается, а затем используется в *3* для подогрева В, идущего в *4*; В из *3* сжижается в змеевике испарителя *5*, переохлаждается в теплообменнике *10* газообразным азотом (N_2), поступает на орошение *5*. Жидкий В из *6* выводится через фильтр *11*, задерживающий твердую углекислоту, переохлаждается N_2 в *10* и также поступает на орошение *5*. Дистиллат *5* содержит 90% N_2 и 10% кислорода (O_2) он выводится через *10*, *7*, *2* в атмосферу. Жидкий O_2 выводится из *5* снизу через вентиль *12*. Вентиль *13* позволяет регулировать кол-во В, поступающего в *5*. Установка обеспечивает получение O_2, совершенно свободного от примесей масла, при энергетич. затратах на 10% больших, чем на установках, работающих по циклу высокого давления. Ю. Петровский



См. также: Производство ацетилена 52280

ПОДГОТОВКА ВОДЫ. СТОЧНЫЕ ВОДЫ

Редактор *М. И. Лапшин*

52093. Контроль за качеством котловых вод. Дунаев П. Т., Сахарная пром-сть, 1955, № 6, 13—15

Для оперативного контроля водн. режима котлов рекомендуется вместо определения солесодержания по плотному остатку пользоваться определением кислотности в пробе, пропущенной через лабор. Н-катионитный фильтр. Указанный метод применен на ряде сахарных з-дов. Н. Субботина

52094. Физико-химическое исследование озера Анеси. Сюше (Étude physico-chimique des eaux du lac d'Annecy. Suchet Marysette), Ann. Stat. centr. hydrobiol. appliq., 1954, 5, 159—184 (франц.)

52095. Определение БПК и допустимой нагрузки сточных вод на водоток. Басуэлл (The B. O. D. test and total load. Buswell A. M.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 11, 1297—1298 (англ.)

Основываясь на установленном автором ранее

(РЖХим, 1957, 27872) факте, что скорость окисления аммонийных соединений не зависит от их конц-ии, но определяется кол-вом бактерий, и на аналогичных данных Хувера и др. (РЖХим, 1956, 47954), относящихся к окислению углеродсодержащих примесей, указывается на необходимость пересмотра метода расчета допустимого сброса СВ в водотоки, который должен быть основан на использовании данных по определению: БПК, общего С, ХПК, аммонийного N и кол-ва нитрифицирующих бактерий. М. Губарь

52096. **Водоснабжение и водное хозяйство. I, II.** П о т а (Vízellátás és vízgazdálkodás I. Szennyviztísztitás és elhelyezes II. P ö t a G y ö r g y), Elelm. ipar, 1956, **10**, № 7, 216—220; № 8, 247—252 (венг.)

52097. **Проблема повторного использования воды по схеме: сброс сточных вод в почву — забор инфильтрационных вод. К и** (The recharge ground water-problems and dangers. K e y A.), Surveyor, 1957, **116**, № 3380, 105—107 (англ.)

52098. **Использование морской воды в промышленности. Р а с т** (Use of sea water in industry. R u s t A. D.), South. Power and Ind., 1955, **73**, № 9, 70, 72, 74, 76 (англ.)

Морские водозаборы следует сооружать с учетом приливов и отливов, усиливаемых сгоном и нагоном воды ураганами. Целесообразнее всего водозабор устраивать в гаванях, процеживая воду через вращающиеся решетки — сетки. Хлорирование воды обязательно; достаточен избыток свободного Cl_2 в 0,3 *мг/л*. Применяется забор воды из колодцев, расположенных на берегу и оборудованных системой дренажных труб, засыпанных гравием и песком. Подача морской воды может производиться при низком давлении по бетонным трубам, а при повышенном — по стальным. Последние следует защищать битумным лаком. См. также РЖХим, 1956, 49447. Г. Крушель

52099. **Влияние облицовки труб и резервуаров на качество воды в Атланте (Джорджия). У и р** (Effects of pipe and tank lining on water quality at Atlanta. W e i r P a u l), J. Amer. Water. Works Assoc., 1957, **49**, № 1, 1—14 (англ.)

52100. **Дискуссия по статье: Стэнли «Исследование процесса фильтрования при помощи радиоактивных изотопов». К е м п. Ответ автора** (Discussion of «Sand filtration studied with radiotracers» by Donald R. Stanley. C a m p T h o m a s R.), Proc. Amer. Soc. Civil Engrs, 1955, **81**, № 752, 15—17; Author's reply J. Sanit Engng Div. Amer. Soc. Civil Engrs, 1956, № 2, 932—3—932—7 (англ.)

Указывается, что примененная методика ввода J^{131} в хлопья $Fe(OH)_3$ разрешает ряд методич. вопросов. Концепция глубины проникновения хлопьев в толщу фильтрующего слоя песка не может помочь разработке рациональной теории фильтрования, ибо небольшая часть хлопьев всегда проникает через весь слой. Зависимость потери напора фильтра от нагрузки не может быть однозначной в течение всего фильтроцикла. См. РЖХим, 1956, 69301. О. Мартынова

52101. **Использование ионитов для умягчения воды. П а п а р е л л е** (Resine scambiatrici di loni per addolcimento acque di generatori vapore. P a p a r e l l e G.), Mater. plastiche, 1955, **21**, № 5, 409—412 (итал.).

Краткое описание применяемых схем. И. Рез

52102. **Обескремнивание и обессоливание воды методом совместного Н-ОН-ионирования. Д и к** (Plant attacks silica problem with monobed demineralization. D i c k I. B.), Power, 1955, **99**, № 5, 82—85 (англ.)

На электростанции Уотерсайд добавок хим. очищ. воды в котлы высокого давления (100—120 *ат*) составляет 30—40%. Ранее обработка добавочной воды производилась по схеме параллельного H-Na-катионирования, продувка котлов составляла 6—8%, соле- и кремнесодержание котловой воды достигало соответственно 300 и 30—35 *мг/л*; щел. промывка турбин производилась через 4—6 недель. В настоящее время обработка добавочной воды производится по схеме: H-катионирование (4 фильтра), декарбонизация (2 декарбонизатора), совместное Н-ОН-ионирование (6 фильтров). Фильтры совместного Н-ОН-ионирования загружены ионитами марок IR-120 (1/3 объема) и IRA-401 (2/3 объема), общий объем ионита 14 $м^3$, высота слоя 1,5 *м*. Процесс регенерации фильтров автоматизирован. При уменьшении производительности водоочистки отдельные фильтры ставятся в резерв с тем, чтобы скорость фильтрования не снижалась <32 *м/час*. Фильтры совместного Н-ОН-ионирования после стояния в резерве не дают ухудшения качества фильтрата. Регенерация фильтров совместного Н-ОН ионирования требует 233 мин.; расход воды на собственные нужды ~1%, уд. расход NaOH 128 *кг/м*^{3}. Электропроводность обессоленной воды ~0,12 μ *ом*$^{-1}$, pH~5,5. После пуска обессоливающей установки продувку котлов снижали постепенно, так как вследствие растворения кремнекислых отложений, имевшихся в котле, кремнесодержание котловой воды снижалось медленно. Сейчас оно доведено до ~2 *мг/л* при продувке, равной 2%. Занос турбин отложениями существенно уменьшился. Н. Субботина

52103. **Водоснабжение и сброс сточных вод — факторы, которые необходимо учитывать при размещении целлюлозно-бумажных предприятий. Г р а н т** (Water supply and waste effluent disposal as factors in locating pulp and paper mills. G r a n t J u l i u s), World's Paper Trade Rev., 1954, **142**, № 24, 2004, 2006, 2008, 2010, 2014, 2017, 2018, 2020, 2024, 2026; Tappi, 1955, **38**, № 4, A54—A56, A58, A60 (англ.)

Приведены данные о кол-ве потребной производственной воды, методах определения водн. ресурсов, требованиях к качеству производственной воды и методах ее обработки, возможности сброса СВ. Нормы расхода воды (в $м^3$) на произ-во 1 *т*: небеленой целлюлозы 160; беленой целлюлозы 180; бумаги 210; бумаги из собственной целлюлозы 360. М. Белецкая

52104. **Водоснабжение и оборот воды. Т а н н е р** (Wasserversorgung und Wasserkreisläufe. T a n n e r E r i c h), Techn. Mitt., 1955, **48**, № 5, 267—271 (нем.)

Потребление воды при выработке 1 *т* кокса составляет 0,875—1,865 $м^3$ (данные по 6 рурским коксохим. з-дам). Удешевление произ-ва может быть достигнуто введением оборота охлаждающей воды. Для эффективного охлаждения отработанной воды рекомендуются градирни с принудительной циркуляцией воздуха, некоторые из них выдают воду с т-рой только на 0,5° выше т-ры мокрого термометра. Мощность применяемых при этом вентиляторов 40 *квт* при производительности 400 $м^3$*/час* и охлаждении с 50° до 20,5° при т-ре наружного воздуха 20°. Возможность предельного повышения т-ры воды при ее использовании лимитируется ее жесткостью. При карбонатной жесткости 1,5 *мг-экв/л* возможно повышение т-ры охлаждающей воды до 50°. С добавкой 1,5—2,5 *мг/л* P_2O_5 возможно повышать т-ру воды до 60—70° при исходной жесткости 3,5—4,3 *мг-экв/л*. В случае повышения т-ры охлаждающей воды до 70° ее нужно умягчать катионированием. М. Марьясин

52105. **Улучшение санитарного состояния пригородов. I. Национальное значение проблемы. К а й к е р. II. Улучшение санитарного состояния пригородов Нью-Джерси. Р а й к е р. III. Развитие местных канализационных сетей в пригородах. Н е л с о н, М е ц л е р, IV. Программа санитарного оздоровления пригородов Флориды. У э й к ф и л д** (Fringe-area sani-

tation — a symposium. I. National problem. Kiker John E., Jr. II. Fringe-area sanitation in New Jersey. Riker J. Russell. III. Sewer districts in suburban development. Nelson Myron K., Metzler Dwight F. IV. Florida's fringe-area sanitation program. Wakefield John W.), Sewage and Industr. Wastes, 1956, **28**, № 4, 471, 472—473, 474—481, 482—487 (англ.)

I. Отмечается не соответствующее санитарным нормам состояние канализации и водопровода в пригородах штатов Калифорния, Флорида, Канзас, Нью-Джерси.

II. Бесплановая индивидуальная застройка пригородов привела к возникновению массы мелких очистных устройств, сооружаемых на не соответствующих грунтах и безграмотно эксплуатируемых. Штатом принят закон об отведении участков под строительство по улицам, где уже существуют водопроводная и канализационная сети. В случае устройства местной системы очистных сооружений необходимо строго подходить к выбору места их расположения. Миним. число семей, обслуживаемое местной системой, должно быть 150.

III. Описаны организационные формы объединения жилых зданий в канализуемые районы и определены доли участия в капиталовложениях города и частных лиц.

IV. В настоящее время основная масса СВ очищается в малогабаритных септиках, число которых ~500 000. Планируется подключение индивидуальных систем к городским. В. Разнощик

52106. **Влияние температуры на процесс осаждения грубодисперсных примесей сточных вод. Аббас, Раэф** (Temperature effects on plain sedimentation. Abbas A. A., Raef M.), Sewage and Industr. Wastes, 1954, **26**, № 12, 1456—1462 (англ.)

Проведено исследование работы опытного горизонтального отстойника, принимающего бытовые СВ (среднее БПК 450 *мг/л*) в интервале т-р 18,5—31°; конц-ия грубодисперсных примесей (ГДП) изменялась от 150 до 650 *мг/л*; время отстаивания от 30 мин. до 6 час. Установлено, что при т-рах≤25° процесс осаждения ГДП в основании заканчивается за 1 час (при 550—650 *мг/л* ГДП конц-ия их после 1 часа снижалась на ~65%, после 6 час. на ~70%). С повышением конц-ии ГДП процент удаления их за одно и то же время возрастает (с~50% при 150—250 *мг/л* ГДП до~70% при 550—650 *мг/л* ГДП за время 6 час.), но остаточная конц-ия ГДП при этом повышается. При т-рах >25° процесс осаждения ГДП в основном заканчивается за 3 часа, причем для конц-ии ГДП > 450 *мг/л* это время является и оптимальным, так как повышение его вызывает понижение процента удаления ГДП (для 550—650 *мг/л* ГДП с ~75 до ~60%). Это объясняется развитием процесса газообразования, вызывающего всплывание ГДП. При указанном оптимальном времени отстаивания наблюдается та же зависимость процента снижения ГДП и остаточной их конц-ии от исходной, что и для т-р <25°. М. Лапшин

52107. **Характеристика работы вторичных отстойников, микропроцеживателей и песчаных фильтров. Николле** (Humus tank performance, microstraining, and sand filtration. Nicolle N. P.), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 19—23 (англ.)

С целью использования очищ. бытовых СВ в качестве охлаждающих на электростанции были поставлены опыты по снижению в них конц-ии грубодисперсных примесей (ГДП) путем остаивания (О), микропроцеживания (М) и фильтрования на песчаных фильтрах (ПФ). При 3-часовом О осаждается 50% ГДП, при 4—6-часовом О~75% (остаточная конц-ия ГДП соответственно равна 25—35 и 20 *мг/л*). Обработка $FeSO_4$ и $Al_2(SO_4)_3$ совместно с $Ca(OH)_2$ ускоряет осаждение ГПД, однако дозы реагентов велики (325 *мг/л* CaO и ~200 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$.). При М задерживалось до 50% ГДП при скорости вращения барабана 6,6 *м/мин*. Для обратной промывки использовалось 10% СВ после биофильтров. Для предупреждения биообрастаний периодически производилась промывка хлорной водой (0,03%). Фильтрование проводилось на ПФ, имевших распределительные устройства для промывки с помощью сопел и через карборундовое пористое (—20 +30 мэш по Тейлеру) днище; в последнем случае не требовалось поддерживающего слоя. Скорость фильтрования 6,2 *м/час*. Найдено, что экономически более приемлемо 4—6-часовое О с последующим М, чем 2—3-часовое О с последующим фильтрованием на ПФ. С. Конобеев

52108. **Дискуссия по статье: Стоунс «Опыты по обработке сточных вод известью».**— (Discussion on papers by Dr. T. Stones «Experimental work on chemical precipitation at Salford».—), J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 2, 133—135 (англ.)

Высказываются сомнения в том, что на практике будут получены те же результаты, что и в лабор. условиях. См. РЖХим, 1957, 20285 П. Зильберфарб

52109. **О происхождении *Salmonella* в осветленных сточных водах, водоемах, принимающих сточные воды, стоках и дренажных водах полей орошения, свежем и перегнившем осадках. Поль** (Über das Vorkommen von Salmonellen in geklärten Abwässern, ihren Vorflutern, Rieselfeldabflüssen und -drainagen und Klär- und Faulschlamm. Pohl G.), Berliner und Münchener tierärztl. Wochenschr., 1955, **68**, № 10, 163—168 (нем.; рез. англ.)

В 27 из 29 проб различных СВ, воды из рек, принимающих СВ, и т. п. объектов были обнаружены бактерии *Salmonella* (I) типов, обычно не встречающихся у животных, источником появления которых являются выделения человека. Установлено, что использование СВ для орошения и осадков СВ для удобрения влечет за собой бактериальное заражение почвы и выращиваемых на ней овощей. При разливе рек трава пастбищ инфицируется бактериями, попадающими в реку со СВ. Величина титра I в реках зависит от скорости обмена воды и кол-ва белковых в-в, вносимых со СВ. Продолжительность жизни I в различных условиях колеблется от нескольких суток до нескольких месяцев (233 дня в свежем осадке СВ). Наиболее подвержены заражению затопляемые луга и поля орошения с влажным мало проницаемым грунтом. С. Конобеев

52110. **Песчаные биофильтры с перемежающимся фильтрованием. Ферман, Калавей, Грантем** (Intermittent sand filters-multiple loadings. Furman Thomas de S., Calaway Wilson T., Grantham George R.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 3, 261—276 (англ.)

Исследован процесс очистки отстоенных бытовых СВ студенческого городка на песчаных биофильтрах (Б) с перемежающимся фильтрованием. Варьировалась толщина слоя песка (45—75 *см*), его крупность, нагрузка на единицу площади Б. Испытаны пески с $d_{эф}$ 0,25, 0,29, 0,31, 0,44, 0,46, и 1,04 *мм*. Очищаемые СВ имели $БПК_5$ 85—161 *мг/л*, содержание взвешенных в-в в них колебалось от 87 до 105 *мг/л*, т-ра была ~20°. Фильтрование снижало $БПК_5$ на 67,4—97,8%, содержание взвешенных в-в на 43—94,6%. Содержание органич. в-в снижалось в 2—4 раза. Наилучший эффект очистки был получена на Б с песком $d_{эф}$ 0,25—0,31 *мм* при подаче СВ на Б два раза в сутки. Нагрузка на Б составляла при этом ~1500 $м^3$ СВ на 1 *га* в сутки. В. Клячко

52111. **Изучение очистки сточных вод активным илом. V. Скорость биохимического окисления. VI. Аэрирование воды барботированием. VII. Эффективность**

6

диффузного аэрирования воды. Пасвер (Research on activated sludge. V. Rate of biochemical oxidation. VI. Oxygenation of water with air bubbles. VII. Efficiency of the diffused air system. Pasveer A.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 7, 783—792; № 10, 1130—1146; 1956, **28**, № 1, 28—35 (англ.)

V. При очистке СВ с активным илом необходимо отличать: 1) полную очистку со снижением БПК >90% и 2) частичную (высоко нагружаемый процесс — high load) — со снижением БПК на 70—80%. Отношение производительности по кислороду (ПК) (*г* O_2 в 1 час на 1 *м*³) к нагрузке (Н) (*г* $БПК_5$ в 1 час на 1 *м*³) определяет направление процесса. При ПК:Н $\approx$5 в 1 *м*³ аэротенка (А) за 24 часа возможно достичь полного окисления 1800 *г* $БПК_5$. При ПК:Н $\approx$1,4 и 20° возможно достичь $\sim$93% снижения $БПК_5$ при Н 60 000 *г* $БПК_5$ на 1 *м*³ А в сутки. Понижение т-ры с 20 до 10° мало сказывается на течении процесса (соответственное снижение $БПК_5$ на 96 и 92—94% при нагрузке 25 000 *г* $БПК_5$ на 1 *м*³ А в сутки). Одновременное увеличение ПК и Н в 10 или 20 раз практически не изменяет характера процесса.

VI. Подвергается критике теория «жидкой пленки» (Lewis, Whitman, Ind. Engng Chem., 1924, **16**, № 12, 1215) и на основании эксперим. данных показана непригодность ф-л, выведенных, исходя из этой теории, для расчета кол-в O_2, поглощаемых водой при прохождении через нее пузырьков воздуха. Учет этих кол-в O_2 рекомендуется производить путем анализа воздуха, прошедшего через слой аэрируемой воды.

VII. Показано, что аэрирование воды мелкими пузырьками воздуха более эффективно, чем крупными. ПК при диаметре пузырьков 0,2 *см* повышается до $\sim$17 *кг* на 1 квт-ч (при высоте столба жидкости 50 *см*) по сравнению с $\sim$5,5 *кг* на 1 квт-ч при диаметре пузырьков воздуха 1 *см*. Наивыгоднейшая высота столба жидкости изменяется с изменением диаметра пузырьков (для диам. 0,2 *см* она составляет 100 *см*, для диам. 1 *см* — 200 *см*). Интенсивная циркуляция воды в А оказывает резко отрицательный эффект на кол-во растворяемого в воде O_2. Поступление воздуха с поверхности А имеет значение только при низкой ПК (когда аэрирование производится пузырьками воздуха крупных размеров и в случае глубоких А), но и в этих условиях кол-во O_2, поступающее этим путем, не превышает 10%. Мелкие А (1,5—2 *м*) более экономичны по сравнению с глубокими. Необходимо уделять серьезное внимание резкому снижению объема А за счет соответствующего повышения ПК и увеличения нагрузки по БПК. Части I—IV см. РЖХим, 1957, 42040. М. Лапшин

52112. **Соотношения между минеральным питанием, активностью синтеза и скоростью очистки в биохимических процессах. Сойер** (Relation of inorganic nutrients, synthetic activity and purification rate in biological processes. Sawyer Clair N.), Municip. Utilities Mag., 1956, **94**, № 7, 32—34, 44—46, 48, 50, 52, 54—55 (англ.)

Характеризуются факторы, имеющие важное значение при очистке бытовых и промышленных СВ. При нормальной эксплуатации на 1 *кг* усвоенного БПК приходится $\sim$0,5 *кг* прироста активного ила. При значительной конц-ии в СВ взвешенных в-в необходимо вводить поправку. В случае недостатка N и P в СВ необходима их добавка. При совместной очистке бытовых и промышленных СВ оптимальное соотношение БПК: N = 17; БПК: P = 90. В отдельных случаях берут соотношения БПК: N = 32, БПК: P = 150. При большом недостатке N активный ил плохо оседает. Дана ф-ла для расчета минимально потребного кол-ва N. Потребность в минер. питании при высоких т-рах снижается. Ц. Роговская

52113. **Новые сооружения для очистки сточных вод. Буличек** (Nаše nové čistírny. Buliček J.), Vodní hospodářství, 1955, 5, № 8, 272—275 (чеш.)

Краткое описание некоторых вновь построенных и запроектированных установок на предприятиях нефтеперерабатывающей, бумажной, текстильной, молочной и других видов пром-сти. Начало см. РЖХим, 1957, 31760. З. Бобырь

52114. **Возможность очистки сточных вод газовых заводов на биофильтрах. Уотсон, Хаттон, Смит.— Дискуссия.**— (Some aspects of gas liquor treatment on percolating filter beds. Watson W., Hutton D.B., Smith W.S.— Discussion.—) J. and Proc. Inst. Sewage Purific., 1955, № 1, 73—79; 79—84; № 4, 340—344 (англ.)

На станции очистки бытовых СВ проводились опыты по совместной очистке СВ газового з-да. Наблюдения велись за 2 биофильтрами (Б) (диам. 30 *м*, загрузка известняком крупностью 3,75—7,5 *см*), причем на один Б подавалась только бытовая СВ, на другой — смесь газовой и бытовой СВ. Кол-во сырой газовой СВ, имевшей 4-часовую окисляемость 14 130 *мг/л*, составляло 0,3%, кол-во обработанной газовой СВ (после отгонки NH_3; 4-часовая окисляемость 8 300 *мг/л*) — 0,5%. Нагрузка смеси СВ на Б составляла $\sim$0,4 *м*³/*м*³ в сутки. Величина 4-часовой окисляемости смеси с сырой газовой СВ составляла 100 *мг/л*, с обработанной —83 *мг/л*. В присутствии газовой СВ осадок становился легче и объемистее. Наличие в бытовой СВ обработанной газовой СВ способствовало заилению Б зимой, что не имело места в смеси с сырой газовой СВ. 4-часовая окисляемость СВ после очистки на Б составляла 23,9—26,3 *мг/л*. С. Конобеев

52115. **Концентрирование радиоактивных сточных вод. Уолтерс, Уэйзер, Марек** (Concentration of radioactive aqueous wastes. Electromigration through ion-exchange membranes. Walters W. R., Weiser D. W., Marek L. J.), Industr. and. Engng Chem., 1955, **47**, № 1, 61—67 (англ.)

Описан метод глубокой очистки радиоактивных СВ путем их обессоливания (О), обеспечивающий концентрирование радиоактивных примесей в небольшом объеме. Процесс О осуществляется в две стадии: 1) частичное О проводится электроионитным методом в многокамерной ячейке; 2) окончательное О — в аналогичной установке с тем отличием, что пространство между мембранами заполняется смесью катионита и анионита, на которую поступает р-р. Отработанные иониты периодически регенерируются пропусканием через всю систему электрич. тока. Первая стадия процесса проверена экспериментально на водопроводной воде, к которой добавлялась смесь радиоизотопов (активность воды составляла 10^5 имп/мин *мл*). Для приготовления катионитовой мембраны служил Nepton CR-41, анионитовой — Amberplex A-1. В результате очистки конц-ия радиоизотопов снизилась в $\sim$100 раз. В большем масштабе процесс проверен на водопроводной воде и р-ре Na_2SO_4 без введения радиоизотопов. Изучение второй стадии проводилось в трехкамерной ячейке, загруженной смесью 60% анионита и 40% катионита (по объему); поступающий 0,0046 н. р-р Na_2SO_4 имел уд. сопротивление 2000 *ом. см*, вытекающий—500 000 *ом.см*. Конц-ия Na_2SO_4 у электродов достигала 0,44 н. Выявлен ряд параметров, определяющих экономичность предложенного метода (выход по току, расход электроэнергии и т. п.). О. Альтшулер

52116. **Концентрирование продуктов распада. Хатч, Риган** (First step in ultimate waste disposal: concentrating fission products. Hatch L. P., Regan W. H., Jr), Nucleonics, 1955, **13**, № 12, 27—29 (англ.)

Первым этапом обезвреживания радиоактивных СВ является отделение радиоактивных примесей от нерадиоактивных, после чего следует их концентрирование и фиксация на монтмориллонитовых глинах с прокаливанием при ~1000°. Адсорбционная емкость глин ~1,2 *мг-экв/г*. Не фиксируется на глинах только Ru. В СВ, образующихся при обработке нелегированных и легированных топливных Al- и Zr-U-элементов, основной примесью является HNO_3. Выделение ее может быть проведено либо дистилляцией, либо электрононитным методом. При обработке HNO_3 топливных легированных Al-U элементов в СВ появляется $Al(NO_3)_3$, конц-ия которого в 10^4 раза превышает конц-ию продуктов распада. $Al(NO_3)_3$ может быть превращен в $Al(OH)_3$, а затем в Al_2O_3. Более простой способ — выпаривание р-ра досуха и прокаливание остатка (350—950°) с последующим извлечением растворимых радиоактивных продуктов водой или 0,1 н. HNO_3. Неизвлекаемые при такой обработке продукты можно считать прочно фиксированными. Образующиеся при обработке легированных топливных Al — Zr — U-элементов AlF_3 и ZrF_3 также переводятся в соответствующие гидроокиси, а затем в окиси путем гидролиза водяным паром при т-ре >700°. Cs^{137} является единственным продуктом распада, вымываемым из прокаленных окислов в заметных кол-вах. О. Мартынова

52117. **Краткая характеристика состава и способов очистки сточных вод цехов гальванических покрытий. Чапке** (Abwässer in galvanotechnischen Betrieben. Tschapke Armin), Handelsblatt. 1957, 12, № 19, Techn. Linie, **10**, № 2, 1—2 (нем.)

52118. **Разрушение эмульсий сточных вод и их биохимическая очистка. Грунер** (Breaking of coolant emulsions, plus biological filtration. Gruner C. T.), Wastes Engng, 1955, **26**, № 8, 384—387 (англ.)

Для разрушения нефтяных эмульсий СВ машиностроительного з-да применяется коагуляция $CaCl_2$, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$ или нагреванием. Перед коагуляцией СВ проходят нефтеловушку и фильтры, заполненные бумажной массой. Удаляемая нефть используется в качестве топлива. Осадки поступают на иловые площадки. Осветленная СВ в смеси с бытовыми СВ идет на биохим. доочистку, снижающую $БПК_5$ на 96—99,7%, и хлорируется (конц-ия остаточного Cl_2 0,5—2,0 *мг/л*). Л. Милованов

52119. **Обзор данных по биохимическому окислению сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Гендерсон, Элкин** (Research on bio-oxidation of refinery wastes. Henderson Gordon, Elkin Harold), Engng and Contract Rec., 1956, **69**, № 8, 88, 90, 92—93 (англ.)

52120. **Достижения в области очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. Шервуд** (Recent progress in treatment of refinery waste waters. Sherwood Peter W.), Water and Water Engng, 1955, **59**, № 709, 106—110 (англ.)

При проектировании нефтеловушек (НЛ) расчетный диаметр нефтяных частиц принимают в 0,015 *см*, горизонтальную скорость движения СВ $V_{гор} = 15\ V_{верт}$, но ≤15 *мм/сек*. После НЛ конц-ия нефтепродуктов в СВ составляет 200—300 *мг/л*. Дальнейшее снижение их конц-ии может быть достигнуто флотацией при насыщении СВ воздухом под давл. 3,5—4,5 *атм*. Из 3 способов: 1) насыщения воздухом всего кол-ва СВ, поступающих в НЛ; 2) насыщения воздухом 50% СВ, выходящих из НЛ, с последующим направлением их в НЛ; 3) насыщения воздухом 1/3 СВ, наилучшие результаты (40% снижения конц-ии нефтепродуктов) достигнуты при последнем способе. Расход воздуха 70 *л/час* при расходе СВ ~18 *м³/час*. Эффект очистки повышается при предварительной обработке СВ $Al_2(SO_4)_3$ и активированной SiO_2. (80% при применении 4—12 *мг/л* $Al_2(SO_4)_3$ и 4 *мг/л* активированной SiO_2). Для уменьшения конц-ии эмульгированных нефтепродуктов необходимо избегать применения при водн. технологич. операциях центробежных насосов, пароэжекторов и барометрич. конденсаторов. Разрушению эмульсий способствуют нагревание СВ при давлении до т-р выше точки кипения воды и подщелачивание (до pH 9,5). С. Конобеев

52121. **Упрощенная очистка сточных вод молочных заводов. Каунц** (Simplified dairy waste treatment. Kountz R. Rupert), Milk Prod. J., 1955, **46**, № 11, 10—11, 54 (англ.)

Работа небольших молочных з-дов сезонна и поэтому на них биофильтры для очистки СВ неприменимы. Рекомендуется собирать суточный расход СВ в емкость и добавлять туда биокультуру (Б), окисляющую молоко, лактозу и часть глюкозы, с образованием CO_2, NH_3 и H_2O (длительность процесса 8 час). Прирост Б равен половине веса сухого остатка СВ. Б может существовать в воде при условии поступления 1,25 *г* O_2 на 1 *г* сухого остатка СВ в сутки. Б отстаивается 2 часа, после чего 2/3 СВ сбрасываются в водоем. Оставшаяся Б аэрируется, при этом потеря Б за счет окисления составляет 16% в сутки, что соответствует ее ежесуточному приросту. Щел. р-р от мытья бутылок может разрушить Б. На установке отсутствует необходимость удаления осадков. Общее снижение загрязнений достигает 95%. Л. Милованов

52122. **Очистка сточных вод маслоделательных заводов. Треблер, Хардинг** (Fundamentals of the control and treatment of dairy waste. Trebler H. A., Harding H. G.), Sewage and Industr. Wastes, 1955, 27, № 12, 1369—1382 (франц.)

Указывается на необходимость уменьшения кол-ва СВ и их раздельного канализования с повторным использованием части СВ. Приведены условия сброса СВ в городскую канализацию. При самостоятельной биохим. очистке СВ в прудах принимают нагрузку 51 *кг* БПК на 1 *га* в сутки. Для орошения применяется отстоенная вода при нагрузке 34—284 *м³* в сутки на 1 *га*. При очистке на биофильтрах конц. СВ должна быть разбавлена до БПК 200—300 *мг/л*, рециркуляция принимается равной 5 : 1—10 : 1. Образующийся ил сбраживается или передается на иловые площадки. БПК очищ. СВ после двойного фильтра 10 *мг/л*. При очистке СВ в аэротенках (т-ра 32°) их необходимо предварительно обработать известью. Длительность аэрирования с добавкой 10—20% активного ила 3—5 час. Метантенки работают нормально при 32° с добавкой извести и осадка бытовых СВ. Образование H_2S малое. Л. Милованов

52123. **К вопросу об очистке сточных вод винокуренных заводов. Кильп** (Anmerkung der technischen Schriftleitung. Kilp), Alkohol — Ind., 1955, **68**, № 16, 396 (нем.)

Редакционное примечание к статье Витмана (РЖХим, 1956, 62496). Отмечается, что на винокуренных з-дах, перерабатывающих крахмалсодержащее сырье, барда представляет собой ценное кормовое средство, а не СВ. Паточная и дрожжевая барда также содержит ценные в-ва, которые можно использовать в качестве удобрения. М. Губарь

52124. **Дискуссия по статье: Сойер, Хауард, Перш «Теоретические основы известкования метантенков». Ньюспил, Морган,** (Scientific basis for liming of digesters. Discussion. Neuspiel, Peter J., Morgan Philip F)., Sewage and Industr. Wastes, 1955, **27**, № 2, 177—179 (англ.)

Лабораторные опыты авторов подтвердили, что по сравнению с процессом в контрольных метантенках без добавления извести, процесс при известковании идет быстрее, причем нормальная газоотдача дости-

гается на 3 недели раньше. См. РЖХим, 1957, 24133. С. Конобеев

52125 П. **Метод определения находящихся в воде окислителей и восстановителей, в частности растворенного кислорода. Линевег** (Verfahren zur Bestimmung von chemisch oxydierbaren oder reduzierbaren Stoffen, insbesondere von Sauerstöff in Wasser, durch Depolarisationsmessung. Lieneweg Fritz) [Simens & Halske A.-G.]. Пат. ФРГ 882315, 9.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 5096 (нем.)

Метод определения основан на измерении величины деполяризации и сводится к снятию кривой изменения напряжения или к измерению изменения тока при постоянном напряжении на 2 электродах, погруженных в разные р-ры, один из которых содержит определяемое в-во, а другой освобождается от него с помощью каких-либо окислителей или восстановителей. Э. Мингулина

52126 П. **Обессоливание воды** (Verfahren zur Entsalzung von Wasser) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 919460, 21.10.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6103 (нем.)]

При обессоливании воды фильтрованием через H- и OH-иониты дополнительно включается фильтр, регулирующий pH; он представляет собой катионит, обменивающий как ионы щел. металлов, так и H^+-ионы, или анионит, обменивающий как OH^--ионы, так и анионы к-т. О. Мартынова

52127 П. **Способ удаления кислорода из теплых и горячих вод. Весли** (Verfahren zum Entfernen von Sauerstoff aus warmen und heißen Wässern. Wesly Walter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 921139, 9.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 6103 (нем.)]

Вода фильтруется (без регенерации фильтра) через зернистые с большой поверхностью катиониты, синтезированные на основе фенолов (напр. из фенола, крезол-ω-сульфо-к-ты и формальдегида). Конц-ия O_2 в воде (pH 8,2, жесткость 9 *мг-экв/л*) снижается при 75° с 7,3 до 0,03—0,18 *мг/л*. О. Мартынова

52128 П. **Способ обезмасливания и умягчения воды. Фишер** (Verfahren zum Entölen und Enthärten von Wasser. Fischer Emil). Пат. ФРГ 920178, 15.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6103 (нем.)]

Предлагается способ обезмасливания и умягчения воды при помощи активного угля и ионитов. Фильтры примерно 1 раз в сутки выключаются на регенерацию, которая производится при т-ре более высокой, чем процесс фильтрования. О. Мартынова

52129 П. **Состав гидрофобной смеси. Томаркин** (Water-repellant composition. Tomarkin Leandro). Пат. США 2711967, 28.06.55.

Предлагается состав, состоящий из водн. р-ра метилсиликоната Na и небольшого кол-ва тетрадецилсульфата Na. О. Мартынова

См. **также**: Анализ 51584, 51619. Коррозия 53439, 53461. Удаление фенолов из газовой воды 52186. Процесс на свекло-сахарном произ-ве без СВ 53164. Водоемы и водотоки 51085—51088. Аппараты и к.-и. приборы 53545, 53562. Бактериологический контроль воды 53240

ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Редактор *М. О. Хайкин*

52130. **Решение вопроса о происхождении лигнитов на основе их теплоемкостей. Террес, Дене, Нанди, Шейдель, Траппе** (Die Entscheidung der Frage der Entstehung von Faserkohle auf Grund ihrer spezifischen Wärmen. Terres Ernst, Dähne Heinz, Nandi Biswanat, Scheidel Curt, Trappe Klaus), Brennstoff Chemie, 1956, **37**, № 17-18, 269—277; № 21-22, 366—370 (нем.)

В развитие более ранних исследований, показавших, что теплоемкости (Т) полукоксов и коксов зависят от степени их графитизации, а следовательно, от т-ры термич. обработки их, определены Т 28 образцов лигнитов различных месторождений и высказаны соображения об условиях их образования. Описаны приборы для определенияТ и приведены данные технич., элементарного и петрографич. анализа ряда образцов и величины их Т после нагревания при т-рах до 1000°. Исследованы также искусств. лигниты, полученные из целлюлозы ели и бука в различных средах при 300°. В результате сопоставления найденных величин Т авторы считают, что фюзен лигнитов северного полушария образовался путем обугливания при т-рах 700—1000° лесных пожаров. Семифюзен и витрен лигнитов южного полушария образовались путем обуглероживания без значительного подъема т-ры. Н. Гаврилов

52131. **Классификация битуминозных сланцев по данным их химического исследования. Тертиль** (Uzytkowa klasyfikacja złóz łypków bitumicznych przywęglowych na podstawie badan chemiacznych. Tertil S.), Prace inst. Min-wa hutn., 1956, **8**, № 5, 269—280 (польск.; рез. русс., англ.)

Для классификации битуминозных сланцев и углей ПНР с точки зрения пригодности для хим. переработки, в частности, полукоксования, были проведены технич. анализы образцов топлив из 52 шахт, разгонкэ этих образцов в алюминиевой реторте (по методу Фишера — Шредера), элементарные анализы топлив и полученных из них полукоксовых смол и масел, а также определение состава и физ.-хим. характеристик полукоксовых смол и продуктов их разгонки. Показано, что индекс вязкости получаемого из сланцев смазочного масла может служить критерием для оценки пригодности польских сланцев к хим. переработке и исходным параметром для их классификации. Найдены зависимости между выходами масла (в пересчете на органич. массу) и его индексом вязкости, а также между уд. весом масла и отношением в нем C : H. К. З.

52132. **Перспективы химической и коксохимической промышленности Японии. Ногути** (我が國化學工業の將來とタール工業.野口正藏), コールタール, Кору тару,Coal Tar., 1954, 6, № 11, 28—32 (японск.)

52133. **Топливо и энергетика в Англии. Часть I. Николс** (Fuel and power in Great Britain. PartI. Nicholls C. M.), Industr. Chemist, 1955, **31**, № 365, 273—280 (англ.)

52134. **Добыча и применение торфа в Финляндии. Кайла** (Ajankohtaista polttoturverintamaltamme. Kaila Lauri), Tekn. aikakauslehti, 1955, **45**, № 11, 256—258 (финск.; рез. англ.)

52135. **Производство металлургического кокса и газа в Советском Союзе. Деларозьер** (Les industries du coke métallurgique et du gaz en U. R. S. S. Delaroziere F.), J. usines gaz, 1956, **80**, № 4, 144—147 (франц.)

52136. **Производство бытового газа. Хиндл** (Darlington gas manufacture and supply. Hindle C.), Gas Times, 1955, **84**, № 851, 21—23 (англ.)

Описано произ-во бытового газа для снабжения г. Дарлингтона (Англия), приведены некоторые показатели по технологич. схеме и оборудованию произ-ва, причем подробно описан центробежный компрессор новой конструкции. Даются перспективы развития газоснабжения. Н. Лапидес

52137. **Химия угля. X. Образование гуминовых веществ из целлюлозы. XI. Искусственное обуглероживание смеси лигнина и целлюлозы. XII. Происхождение серы в угле. Фунэсака, Йококава** (石炭化學に關する研究. 第 10 報. セルロースよりフミン質

の生成. 第 11 報. セルロースとリグニン混合物の人造石炭化. 第 12 報. 石炭中の硫黄の生成について. 舟阪渡, 横川親雄), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 1. 34—36; № 4, 267—268; № 10, 804—806

Сообщение IX см. J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sect., 1952, 55, 348—350.

52138. **Изучение строения каменного угля. 8. Растворимость углей в различных растворителях и скорость реакции. Б а б а. 9. Строение каменного угля и процесс коксования. И о с и д а. 10. Органохимическое исследование угля. Х и г у т и. 11. Исследование строения каменного угля на основе статистических данных анализа. О у т и** (石炭構造の研究. VIII. 溶剤抽出機構および反應速度より見た構造 馬場有政. IX. 石炭の構造とコークス化の過程. 吉田雄次. X. 有機化學的にみた石炭の研究. 樋口耕三. XI. 分析値より石炭の統計的構造を研究する方法. 大内公耳), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1953, **32**, № 310, 93—98; 98—102; № 311, 179—188, 188—194 (японск.)

Обзор. Библ. 40 назв.

52139. **Химия и петрография ионитов из бурых и каменных углей. Часть III. Увеличение отражательной способности углей при активировании ионитов по сравнению с природным обуглероживанием. Ш т а х, Т е й х м ю л л е р** (Zur Chemie und Petrographie der Ionen-Austrauscher aus Braun und Steinkohlen. III. Teil. Die Reflexionszunahme der Kohlen bei der Austausch-Aktivierung im Vergleich zu derjenigen bei der natürlichen Inkohlung. S t a c h H., T e i c h m ü l l e r M.), Brennstoff-Chemie, 1953, **34**, № 21/22, 337—338 (нем.)

Часть II см. РЖХим, 1957, 35282

52140. **Химическая интерпретация рентгенографического изучения тонкой структуры угля. Д р а й д е н** (Chemical interpretation of X-ray studies of the ultra-fine structure of coal. D r y d e n I. G. C.), Fuel, 1955, **34**, Suppl. April, 29—35 (англ.)

52141. **Реология угля. VI. Мицеллярная структура и ее связь с аномалиями реологических свойств битуминозного угля. И н о у э, Т а н и** (Rheology of coal. VI. The micelle structure in relation to anomalies of rheological. I n o y e K a t s u y a, T a n i H i d e o), Bull. Chem. Soc. Japan., 1953, **26**, № 8, 458—460 (англ.)

Часть V см. РЖХим, 1957, 38613. Э. Т.

52142. **Лигнит Южного Аркота. Л а х и р и** (South Arcot lignite. L a h i r i A), Commet, 1954—1955, **4**, 9—21 (англ.)

Дана характеристика лигнитов (Л) Южного Аркота (Индия, штат Мадрас) и продуктов их переработки. Месторождение с запасами 200 млн. *т* занимает площадь в 13 *км²*; мощность пластов 3—20 *м*. Свежедобытый Л содержит от 50 до 60% влаги. Содержание на сухую массу (в %): C 65—70, O—20—25, H—5, N_2+ S—1,5; теплотворность 6200—7000 *ккал/кг*; зольность 3—10%; выход летучих ~50%. Для придания транспортабельности и более эффективного сжигания на опытном з-де проведены опыты по подсушке Л до 13—16% влаги и брикетированию под давл. 1,65—2 *т/см²*. При полукоксовании сырого угля или брикетов при 500—600° получен выход на 1 *т/см²* Л 54—67 *л* дегтя и 6,7 *л* автомобильного бензина. В дегте содержится ~7% парафина и 0,2% пиридиновых оснований. При экстрагировании Л смесью бзл. и петр. эфира, (70 : 30) получен воск с выходом 5,26%, т. пл. 85—90°. Приведены данные по гидрогенизации Л при 400—450° и начальном давл. H_2 100 *кг/см²*, а также по стоимости брикетирования и использования брикетов на электростанциях. У. Андрес

52143. **Изучение легкого разложения лигнита разбавленной азотной кислотой. (I). Наилучшие условия получения нитрогуминовых кислот и аналогичных соединений. Х и г у т и, А р а и, Ц у ю г у т и, А с а к а в а** (亜炭の稀硝酸による低度分解の研究. I. 主生成物としてニトロフミン酸系物質を得るための條件. 樋口耕三, 荒井卓三, 露口亨夫, 淺川一雄), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35**, № 351, 404—410 (японск.; рез. англ.)

С целью получения нитрогуминовых к-т и аналогичных соединений изучались оптимальные условия для р-ции лигнита с разб. HNO_3. При этом определяли выход нитрогуминовых к-т, кол-во непрореагировавшей HNO_3, выход ценных побочных продуктов и т. д. Из 100 ч. сухого беззольного лигнита при 80° получалось 84 ч. нерастворимого в воде органич. твердого в-ва, 92% которого растворялось в холодной разб. щелочи. Н. Лапидес

52144. **О зависимости плотности газа от условий состояния. Ш у с т е р** (Über die Abhängigkeit der Gasdichte — Werte von den Zustandsbedingungen. S c h u s t e r F r i t z), Brennstoff — Chemie, 1956, **37**, № 23—24, 389—391 (нем.)

Приведены значения изменения плотности по отношению к воздуху при давл. 1—1000 *атм* и т-рах 0 и 100° для коксового и других газов. Н. Лапидес

52145. **Теоретические основы измельчения угля при углеподготовке на брикетных фабриках. Часть I. Размер зерен и удельная поверхность угля. Часть II. Характеристики размольных машин. Р а м л е р** (Zerkleinerungstheoretische Grundlagen des Naβdienstes von Brikettfabriken. Teil I: Kornaufbau und spezifische Oberfläche der Kohle. II. Kenngröβen der Zerkleinerungsmaschine. R a m m l e r E.), Bergbautechnik, 1955, 5, № 12, 618—627; 1956, 6, № 1, 5—15 (нем.)

В работе анализируются закономерности распределения зерен угля по величине при дроблении. Рассматриваются начальные, промежуточные и конечные продукты дробления. Даны ф-лы для распределения зерен бурого угля по крупности. Для определения уд. поверхности зерен рекомендуется диаграмма Лангеманна. Приведены ф-лы и графики для определения уд. расхода энергии на единицу поверхности, образующейся при размельчении. Даны ф-лы расхода мощности для дезинтеграторов и пластинчатых мельниц и графики зависимости средней величины зерен от числа оборотов или окружной скорости ротора и размера исходного материала. Приведены характеристики для других типов мельниц и дробилок. Г. Стельмах

52146. **Исследование зависимости между петрографическим строением мягких бурых углей и их способностью к брикетированию. Я к о б** (Untersuchungen über die Beziehung zwischen dem petrographischen Aufbau von Weichbraunkohlen und der Brikettierbarkeit. J a c o b H e l m u t. Freiberger Forschungsh., 1956, **A**, № 45, 1—100 (нем.)

Изучена способность бурых углей (БУ) к брикетированию в зависимости от петрографич. состава, степени окисления и содержания битумов, а также влияние этих факторов на водостойкость, механич. свойства и огнестойкость брикетов (Б). Разработана классификация гумусов (Г), входящих в состав БУ, основанная на «степени конденсации», характеризуемой люминесцентным анализом, возрастанием содержания С и уменьшением О и изменением физ.-хим. констант как сырого БУ, так и Б из него. Установлена линейная зависимость между pH и влажностью БУ в залегании. Наилучшие Б дают БУ со среднеконденсированным Г и средним или высоким содержанием битумов. Окисление БУ в залегании ухудшает качество Б. Библ. 117 назв. Н. Гаврилов

52147. **Влияние привода пресса на производительность, уплотнение и качество брикетов при брикети-**

ровании бурых углей. Ришель, Кнут (Der Einfluß des Pressentriebwerkes auf die Produktionsleistung, die Verdichtung und die Qualität der Briketts bei der Braunkohlenbrikettierung auf Stragpressen. Rieschel Hartmut, Knauth Berthold), Freiberger Forschungsh., 1956, A, № 50, 61—66 (нем.)

Рассматривается кинематика различных приводов и влияние ее на время и степень сжатия брикетов. Время сжатия не является величиной постоянной для данного привода, но зависит и от кол-ва угля. Рядом диаграмм иллюстрируется методика подбора оптимального веса брикетов. В. Загребельная

52148. **Графическая интерпретация процессов грохочения на брикетных фабриках. Рамлер, Глёкнер** (Graphische Auswertung der Kenngrßen für Absiebvorgange in Brikettfabriken. Rammler E., Glöckner E.), Bergbautechnik, 1956, 6, № 6, 294—300 (нем.)

При брикетировании бурых углей большую роль играет классификация по крупности. В статье приводятся ф-лы для определения полезной площади различных сит. Аналитически определяется производительность и к. п. д. грохотов в зависимости от выхода надрешетного и подрешетного продуктов, толщины слоя угля и других факторов. Работа грохота оценивается по ситовому анализу грохоченого угля.

В. Загребельная

52149. **Исследования по определению наиболее плотной упаковки высушенного бурого угля различного ситового состава. Тренклер** (Untersuchungen über die dichteste Packung von Körnungsgemischen aus getrockneter Braunkohle. Trenkler H.), Braunkohle, 1956, 8, № 23—24, 481—483 (нем.).

При брикетировании угля нужно применять топливо такого ситового состава, чтобы оно имело максим. насыпной вес (НВ). Это необходимо для уменьшения работы прессования, идущей, в основном, на сближение кусков топлива и, в меньшей степени, на изменение формы топлива при брикетировании. Кроме того, топливо с максим. НВ содержит миним. кол-во воздуха, подлежащего удалению во время брикетирования. Приведенными исследованиями по определению НВ высушенных бурых углей различного ситового состава показано, что наиболее плотная упаковка получается при применении топлив или с малыми размерами частиц (0—0,12 *мм*), или с большими размерами частиц (>2 *мм*). Топлива со средними, наиболее употребимыми размерами частиц (0,12—2 *мм*), имеют миним. НВ. Встряхиванием угля можно увеличить НВ приблизительно на 15%. Н. Лапидес

52150. **Применение метода Майера для оценки эффективности обогащения углей. Делл** (The Mayer curve. Dell C. C.), Colliery Engng, 1956, 33, № 392, 412—414 (англ.)

Рассматривается метод Майера — графич. изображения данных фракционного анализа угольных проб при обогащении. Кривая Майера строится в системе: абсцисса — выход фракции по весу в процентах; ордината — кумулятивные значения зольности фракций в процентах от всей пробы. Таким образом отношения соответствующих значений ординаты к абсциссе являются зольностями фракций. Для интерпретации результатов разделения строится пучок лучей с центром в начале координат. Угол наклона лучей определяется его пересечением в соответствующей точке ординаты, определяющей значение зольности. Эти лучи дают возможность быстро находить промежуточные значения зольности. Показателями эффективности разделения являются тангенсы углов наклона касательных в точках, показывающих зольность концентрата и зольность товарного продукта. Описываются векторные свойства кривой Майера и дается геометрич. ее анализ. Дан пример интерпретации результатов разделения угля на 3 продукта. У. Андрес

52151. **Обессеривание угля и кокса. Блейдон, Мотт** (The desulphurisation of coal and coke. Blaydon H. E., Mott R. A.), Gas World, 1956, 144, № 3769, 961 (англ.)

Кратко рассмотрен вопрос о путях и возможностях обессеривания угля и кокса. Н. Гаврилов

52152. **Углеобогатительная фабрика для небольших предприятий. Польшмидт** (Eine Aufbereitungsanlage für Kleinzechen. Pohlschmidt August), Glückauf, 1956, 92, № 41—42, 1247—1250 (нем.)

Для экономичного сжигания пылевидного угля в топках целесообразно предварительное обогащение (О). При выборе метода О следует отдать предпочтение разделению в тяжелых средах — и предусмотреть возможность О шламов. Рациональная технологич. схема показана на примере углеобогатительной ф-ки в Рейнхаузене производительностью до 1400 *т* рядового угля в сутки, содержащего 50% класса — 6 *мм*; в качестве материала для создания тяжелой среды служит магнетит. Медленное перемешивание во вращающемся барабане обеспечивает стабильность суспензии. Средние потери магнетита составляют ~200 *г* на 1 *т*. Спец. прибором регистрируется плотность пульпы, что позволяет автоматич. регулировать процесс О.

В. Загребельная

52153. **Сравнение сухого и мокрого грохочения материалов, применяемых в битумных смесях. Гоф** (A comparison of dy und wet sieving of mixed aggregates and fillers used in bituminous mixtures. Gough C. M.), Roads and Road Constr., 1955, 33, № 393, 262, 288 (англ.)

Рассматривается влияние ситового состава, кол-ва наполнителей, времени рассева на эффективность грохочения битума, асфальта и других материалов, применяемых в дорожном строительстве. В. Загребельная

52154. **Прогресс в изучении производства кокса. Симмура** (コークス製造研究の近況. 新村唯治), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1956, 35, № 347, 127—133 (японск.; рез. англ.)

Дано краткое описание современного состояния коксовой пром-сти в Японии и произ-ва доменного кокса из слабо коксующихся или некоксующихся углей, а также опытов на пилотной установке по коксованию с добавками полукокса, коксовой мелочи, окисленного угля и др. З. Векслер

52155. **Несколько практических указаний по подбору топлив для газификации и коксования. Бедье** (Qeulques indications élémentaires pratiques pour servir au choix des combustibles naturels destinés á la gazéification et á la carbonisation. Bedier Renee), Chaleur et ind., 1956, 37, № 372, 208—212 (франц.)

Приведена классификационная диаграмма, на которой угли по содержанию летучих и по показателю вспучивания распределены на 8 групп. Высказаны соображения о пригодности углей тех или иных групп и их смесей для газификации и коксования. Даны советы в отношении гранулометрич. состава углей, содержания влаги, золы и пр. Н. Гаврилов

52156. **Некоторые вопросы изучения производства кокса для доменных печей. Сиро** (高炉用コークス製造研究上の 2,3 の問題. 成博), 九州鑛山學會誌, Кюсю кодзан гаккайси, J. Mining Inst. Kuyshu, 1955, 23, № 4, 122—127 (японск.)

52157. **Обсуждение вопросов, касающихся кокса, на Варшавской конференции по унификации стандартов в металлургической промышленности. Реслер** (Jednání o koksu na varšavské konferenci pro sjednocení

norem hutního průmyslu. R e s l e r J i ř í), Normalisace, 1955, **4**, № 12, 267—269 (чешск.; рез. русск.)

Краткое освещение результатов конференции по унификации стандартов на кокс. Присутствовали представители СССР, Польши ГДР, Чехословакии, ВНР и РНР. В качестве проекта международного стандарта рассматривались польские нормы. Окончательного решения принято не было. Достигнуто соглашение считать оптимальной крупность кокса >80 *мм*. З. П

52158. **Влияние степени измельчения угля на качество кокса. Х а р в а т** (Vliv mletí uhlí na jakost koksu. C h a r v á t Vl. Paliva, 1956, **36**, № 2, 40—44 (чешск. рез. русск., нем.)

Учитывая влияние тщательного измельчения угольной шихты, загружаемой в коксовые печи, на качество кокса и важность контроля ситового состава шихты, рассмотрены применяемые способы такого контроля и сделаны сопоставления с практич. данными. Показано, что воспроизводимые результаты по ситовому составу шихты получаются только при определении фракции, остающейся на сите с отверстиями 2—3 *мм*, и фракции, проходящей через сито с отверстиями 0,2—0,3 *мм*, причем лучшие результаты получаются в случае применения сит с первыми из указанных размеров отверстий. К. З.

52159. **Причины образования губки в коксе и методы борьбы с ней. Л е в и н Э. Д.,** Кокс и химия, 1956, № 8, 28—33

Показано, что образование губчатого кокса обусловлено вспучиванием размягченной массы загрузки газообразными продуктами пиролиза углей. Кол-во губки увеличивается по мере увеличения разности т-р затвердевания и размягчения и, следовательно, зависит от состава шихты; снижение температурного режима коксования также резко увеличивает кол-во губки. Образование губки уменьшается с повышением влажности шихты. Для ликвидации губки предлагается обеспечить разность т-р затвердевания и размягчения $\leqslant 65°$, т-ру верха коксового пирога $1000 \pm 50°$ и влажность шихты $\geqslant 8\%$. Установленный на основании опытов режим снизил образование губки в 2,3 раза. Н. Гаврилов

52160. **Факторы, влияющие на графитизацию кокса. Д ю р и ф** (Faktoren der Koksgrphitierung. D u r i f S.), Brennstoff-Chemie, 1956, **37**, № 23—24, 402—404 (нем.)

С помощью рентгеноскопич. исследований показано, что физ. и хим. свойства углей в пластич. состоянии определяют характер получаемого кокса и способность его к графитизации при высоких т-рах. Приводятся результаты исследований по определению влияния на графитизацию кокса скорости подъема т-ры, предварительного окисления угля, перемешивания угля во время пребывания его в пластич. состоянии, петрографич. состава исходных углей и проведения коксования в азоте под давл. 100 *кг/см²*. Н. Лапидес

52161. **Значение технического анализа и определения коксуемости угля для производства специальных коксов. А б р а м с к и й** (Rohstoffliche und verkokungstechnische Gesichtspunkte für die Herstellung von Spezialkoksen für verschiedene Verwendungszwecke. A b r a m s k i C.), Glückauf, 1955, **91**, Beiheft, 195—201 (нем.)

Приведены стандарты на кокс в ФРГ и на примере электродного и литейного коксов показано, что путем подбора и различной обработки шихты можно получить качеств. кокс из различного исходного строя. Г. Стельмах

52162. **Тепловое расширение и истинная плотность коксов, изготовленных из пека с добавкой серы. Я м а г у т и** (硫黄添加ピッチより作つたコークスの眞比重と熱膨脹係數について. 山口哲夫), 東海電極技報, Токаи дэнкёку гихо, Tokai Technol. J., 1955, **16**, № 2, 16—19 (японск.; рез. англ.)

Пек с т. размягч. 81° нагревали, после чего к нему добавляли 0,5—30% S при перемешивании для удаления выделяющегося газа. Измеряли истинную плотность и коэф. теплового расширения спекшихся (при т-ре 1200°) и графитизированных пековых коксов. Плотность уменьшалась с увеличением конц-ии S (2,25 при 0% и 1,82 при 20% S для графитизированного и 2,10—1,77 при 20% S для спекшегося коксов). Коэф. расширения изменяется от минимума до максимума с увеличением содержания S. Это может быть объяснено образованием мостиков S между слоями графитовой структуры, которое вызывает местное сжатие и недостатки в структуре решетки. Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 18, 13410 Hideaki Chihara.

52163. **Сухое тушение кокса. М о р р и с** (Consideration and assessment of coke dry cooling. M o r r i s A. E., Publs Instn Gas Engrs., 1956, № 487, 37 pp.) (англ.)

Сухое тушение (СТ) кокса путем циркуляции инертных газов было осуществлено на практике по методам Коллена и Зульцера. Основные преимущества СТ: получение до 450 *кг* пара на 1 *т* потушенного кокса; уменьшение выхода мелочи и повышение механич. прочности кокса; легкое отделение тонких фракций в процессе коксосортировки. Одновременно СТ требует повышенных затрат и приводит к потерям ~0,5% кокса вследствие выгорания. В последнее время СТ осуществляется также непосредственно в нижней части вертикальных реторт непрерывного действия путем введения водяного пара, кокс непосредственно выгружается в закрытый контейнер, являющийся продолжением реторты. Газообразные продукты взаимодействия пара с раскаленным коксом смешиваются с основным газовым потоком. При охлаждении кокса с 1000° до 850° его тепло используется для получения водяного газа; при дальнейшем охлаждении это тепло расходуется на перегрев пара. В. Загребельная

52164. **Кокс и коксохимические продукты в США. М а д с е н** (Coke and by-products in 1954. M a d s e n I. E.), Iron and Steel Engr, 1955, **32**, № 12, 85—91 (англ.)

Техноэкономическая сводка работы коксохим. пром-сти США в 1954 г. В. З.

52165. **Состав каменноугольной смолы из углей Кузнецкого бассейна. Н о в и к о в В. Н., Г е п ш т е й н Е. М., С е р е б р я к о в а Е. К., Г у р е в и ч Б. С.,** Кокс и химия, 1956, № 8, 36—40

Исследована смола коксования углей Кузбасса в печах Гипрококса ПК-42. Смола дистиллировалась на 5 фракций и пек, фракции подвергались соответствующим обработкам, нейтр. часть, фенолы и основания каждой фракции ректифицировались. Выделено ~50 индивидуальных в-в и фракций, установлен элементарный состав и приведено распределение N, O и S в компонентах смолы. Отмечается недостаточность хим. методов колич. определения индивидуальных в-в в каменноугольной смоле и необходимость применения физ. и физ.-хим. методов (полярографич. комбинационного рассеяния, тонкой ректификации), применяющихся при анализе нефтепродуктов. Н. Гаврилов

52166. **Обезвоживание каменноугольных смол. М и я г а в а** (コールタールの脱水法に就いて. 宮川一郎), コールタール, Кору тару, Coal Tar., 1956, **6**, № 11, 12—16 (японск.)

52167. **О методах испытаний продуктов перегонки каменноугольной смолы. 1—4. К а р а с а в а** (タール製品の試驗方法に就いて. 1, 2, 3. 4. 唐澤保雄), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, **7**, № 5, 15—20; № 6, 18—23; № 7, 30—34; № 8, 368—371, 367 (японск.)

52168. Разделение оснований каменноугольной смолы жидкостной экстракцией. I. Разделение метиловых эфиров никотиновой и изоникотиновой кислот. II. Разделение никотиновой и изоникотиновой кислот. Ямамото, Аракава, Хигути, Йосимура (タール鹽基の液—液抽出による分離法. 第1報. ニコチン酸メチルエステル及びイソニコチン酸メチルエステルの液—液抽出による分離. 第2報. ニコチン酸及びイソニコチン酸の液—液抽出による分離. 山本明正, 荒川久一, 樋口久, 吉村甲二), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 7, 6—9; № 8, 365—367 (японск.)

52169. Исследование оснований буроугольной смолы. II. Разгонка оснований легкого масла и разделение технически важных пиридинов методом дробной дистилляции. Науман, Лейбниц (Zur Kenntnis der Basen des Braunkohlenteeres. II. Die Destillation der Leichtölbasen und die destillative Trennung einiger technisch wichtiger Pyridine. Naumann Kurt, Leibnitz Eberhard), Chem. Technik, 1956, 8, № 8, 458—471 (нем.)

Дано теоретич. освещение вопроса о дистилляционном разделении производных пиридина и проведена разгонка 50 *кг* оснований, выделенных из легких масел буроугольной смолы, на двух последовательных колонках с общим числом теоретич. тарелок 109. Тонкой фракционировкой в течение 154 суток было выделено 44 фракции с т. кип. 104—200°, которые подвергнуты дополнительным разгонкам при 35 *мм*. Кривые кипения с резко выраженным ступенчатым ходом позволили установить присутствие пиридина, α,-β,-λ-пиколинов и 2,6-лутидина. Состав дистиллятов будет сообщен дополнительно. Сообщение I. Chem. Techn., 1952, 4, 14. Н. Гаврилов

52170. Непрерывная кислотная промывка сырого бензола. Куродзуми, Инами (粗ベンゾールの連續洗滌に就いて. 黒住匯臣, 井波宏), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 2, 13—16 (японск.)

Приведены данные по эксплуатации установки. Э. Т.

52171. Основные направления в процессе очистки нафталина, антрацена и карбазола. I—IV. Цуцуми (ナフタリン, アントラセン及びカルバゾールの精製 (その1, 2, 3, 4. 堤鎭), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, 7, № 1, 32—38; № 2, 23—26; № 3, 38—43; № 4, 45—51 (японск.)

52172. Пеки буроугольной смолы. II. Выделение и идентификация полициклических ароматических соединений. Престинг, Штейнбах (Braunkohlenteerpeche. II. Isolierung und Identifizierung polycyclischer Aromaten aus Braunkohlenteerpechen. Presting Willi, Steinbach Karl), Chem. Technik, 1956, 8, № 11, 649—658 (нем.)

Из пеков и продуктов их термич. разложения путем перегонки в вакууме, экстрагирования р-рителями (изопропиловый спирт, ацетон, CCl_4 и др.) и хроматографич. разделения выделены ароматич. полициклич. соединения, из которых с помощью УФ-спектров идентифицированы пицен и 1, 2, 8-триметилпицен. Сообщение I РЖХим, 1956, 59096. Н. Гаврилов

52173. Водорастворимые поликарбоновые кислоты, полученные при окислении каменноугольного пека. Борем, Хамметт (Water-soluble polycarboxylic acids from the oxidation of coaltar pitch. Boreham G. R., Hammett R. H. J.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 8, 329—334 (англ.)

Исследованы продукты окисления кислородом каменноугольного пека (т. размягч. 75°) при давл. 50—60 *кг/см*² и т-ре ~265° в автоклаве в присутствии конц. р-ра KOH. Продуктом являлась смесь растворимых в воде алифатич. и поликарбоновых ароматич. к-т с выходом ~30% на углерод. Путем хроматографии метилированных углеводородов, полученных из к-т и ИК-спектров установлено, что ароматич. к-ты имеют, в основном, полициклич. структуру. Н. Кельцев

52174. Размол пекового кокса. I. Исикава, Икэда (ピッチコークスの粉砕特性. 第1報. 石川敏功, 池田憲治), 炭素, Тансо, Carbons, 1955, 4, № 4, 8—12 (японск.; рез. англ.)

Пековый кокс, получаемый из каменноугольного пека при 600—900°, а также нефтяной кокс размалывали в шаровой мельнице со стальными шарами. Площадь S поверхности частиц после размола (прирост уд. поверхности, *см*²/*г*) определена как функция суммарного числа оборотов n мельницы. Скорость возрастания S постепенно уменьшается с увеличением n. Приведен график зависимости S от т-ры коксования t. Значение S постепенно уменьшается в интервале 600—800°, а затем незначительно повышается при 800—900°, т. е. кривые $S = f(t)$ при $n = \text{const}$ проходят через слабо выраженный минимум при ~800°. Э. Тукачинская

52175. Получение фенола и крезолов из дегтей полукоксования каменных углей. Ланин В. А., Мохунь Л. М., Эдемская Н. Д., Изв. АН СССР Отд. техн. н., 1956, № 10, 128

Исследованы фенолы и крезолы из средней фракции дегтя (97—320°), полученного при полукоксовании черемховского каменного угля в печах Лурги при ~800°. Для очистки сырых фенолов полукоксования от смолистых в-в и азотистых оснований с успехом применялась фосфорная к-та (0,5—1%). Очищ. фенольно-крезольная фракция разогнана на колонке точной ректификации на 4 фракции: 2 фенольных и 2 крезольных. Приведены данные о т-рах кипения, содержании фенола и крезолов, а также выходах этих фракций. М. Липец

52176. Использование сырых фенолов. I. Окислительное расщепление гидрированных сырых фенолов низкотемпературной сухой перегонки. Имото, Адзума (タール酸性油の利用に關する研究. 第1報. 低温タール酸性油水素添加物の酸化環開裂. 井本英二, 東敬一), 有機合成化學協會誌, Юки госэй кагаку кайси, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 1954, 12, № 9, 368—371 (японск.)

52177. Регулирование работы коксовой печи путем непрерывного измерения влажности угля. Нисио, Цудзаки, Маэда (コークス炉装入炭濕分の連續測定による作業管理について. 西尾醇, 都崎吉之助, 前田眞澄), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, 35, № 354, 591—599 (японск.; рез. англ.)

Контролируя влажность загружаемого угля, можно регулировать температурный режим коксовой печи и повысить ее производительность. Описан прибор для определения влажности угля методом непрерывного измерения его диэлектрич. постоянной, меняющейся в зависимости от содержания влаги; замеры производятся непосредственно на транспортерной ленте. Приводятся результаты экспериментов. Н. Лапидес

52178. О фактическом распределении температур в коксовой печи. Калиновский, Шпилевич (O właściwy układ temperatur w piecu koksowniczym. Kalinowski Bohdan, Szpilewicz Aleksander), Koks, smoła, gaz, 1956, 1, № 2, 52—60 (польск.)

Рассмотрены теплотехнич. вопросы работы коксовых печей (распределение т-р в камере и каналах, потери тепла и др.) и показано на примерах из практики существенное расхождение между фактически наблюдаемым и оптимальным распределениями т-р. Даны рекомендации по упорядочению тепловых режимов работы коксовых печей на з-дах ПНР. К. З.

52179. Модифицированная коксовая печь для измерения давления вспучивания. Джэкман, Хелфинстайн, Эйслер, Рид (Coke oven to measure expansion pressure — modified Illinois oven.

J a c k m a n H. W., H e l f i n s t i n e R. J., E i s s l e r R. L., R e e d F. H.), Proc. Blast Furnace, Coke Oven and Raw Mater. Comm. A. I. M. and M. E., 1955, **14**, 204—219. Discuss., 219—224 (англ.)

Описание конструкции опытной коксовой печи с подвижной стенкой для измерения давления вспучивания. Ширина камеры печи 432 *мм*, емкость ~0,35 *м*³; обогрев — электрич. с помощью элементов Глобара. Приведены результаты определения давления вспучивания и качества полученного кокса. Д. Цикарев

52180. Отклики на статью Р. З. Лернера «Об изменении компоновки коксового цеха для значительного увеличения числа печей в батарее». Л о з о в с к и й И. М., В а р ш а в с к и й Т. П., Н е п о м н я щ и й И. Л., Г е р а с и м о в а Л. С., Кокс и химия, 1956, № 7, 28—31

Дается положительная оценка предложения Р. З. Лернера. См. РЖХим, 1956, 59094. Н. Гаврилов

52181. О некоторых свойствах сланца-кукерсита. Ф о м и н а А. С. ENSV teaduste Akad. toimetised. Tehn. ja füüs.— matem. teaduste seer., Изв. АН ЭстССР. Сер. техн. и физ. матем. н., 1956, **5**, № 1, 42—54 (рез. эст. англ.)

Изменение истинного и кажущегося уд. веса сланца при термич. обработке (250—750°) приводит к увеличению его пористости не только в зоне полукоксования, но и в зоне битуминизации органич. в-ва. Увеличение пористости обеспечивается высоким содержанием минер. зерен, полное диспергирование которых происходит при содержании керогена >50%. В зависимости от соотношений органич. и минер. составляющих сланец в зоне битуминизации полностью сохраняет первоначальную структуру, становится пластичным, или расплавляется. Изучение термич. превращений керогена сланца-кукерсита в интервале т-р 200—400° показывает, что переход высокомолекулярного твердого керогена в низкомолекулярный плавкий термобитум связан с предварительной дегидрогенизацией. Повышение т-ры обработки сланца ускоряет процесс битуминизации керогена и приводит к дальнейшим превращениям термич. неустойчивых в данных условиях сложных соединений в более простые. В. Загребельная

52182. К вопросу о классификации горючих газов. Сообщение 2. Взаимозаменяемость и горючие свойства газов. Г е б е р т (Neuer Vorschlag zur Klassifikation der Brenngase. 2 Mitt. über Austauschbarkeit und Brenneigenschaften von Gasen. G e b e r t F r.), Gaswärme, 1956, **5**, № 5, 195—199 (нем.)

52183. Развитие газификации твердых топлив в Англии. Д е н т (Sviluppi nella gassificazione di combustibili solidi in Gran Bretagna. D e n t F. J.), Riv. combust., 1956, **10**, № 11, 787—802 (итал.; рез. англ. нем., франц.)

Доклад на V международном энергетич. конгрессе в Вене в 1956 г. К. З.

52184. Генераторный газ как конкурентоспособное топливо. А л л а н (Making producer gas a competitive fuel. A l l a n G. W. C.), J. W. Scotland Iron and Steel Inst., 1953—1954, **61**, 183—197 (англ.)

Суммировано развитие газогенераторного дела после войны. Рассмотрены процессы в различных зонах газогенератора (Г), автор рекомендует увеличить высоту слоя топлива для избежания прогаров и для более полного протекания медленного процесса разложения пара раскаленным топливом. В результате исследований в стеклянном Г при постоянной нагрузке были найдены зависимости состава газа и его т-ры от общей высоты слоя топлива и высоты зоны горения. Предложено применять автоматич. регулировку загрузки в Г топлива, подачи воздуха и пара, а также скорости шлакоудаления в зависимости от т-ры в шлаковой зоне. Рассмотрена работа Г со швель-шахтой. Приводится экспериментально найденная зависимость между т-рой газа на выходе и фракционным составом получаемой смолы. Применение Г со швель-шахтой уменьшает кол-во пыли в газе. Н. Лапидес

52185. Газификация фусов во взвешенном состоянии. В о л к о в В. Ф., Тр. Уральского политехн. ин-та, 1956, сб. 61, 75—80

Опыты газификации во взвешенном состоянии фусов — отходов очистки торфяного генераторного газа, проведенные на опытной установке, представлявшей собой обращенный усеченный конус с нижним отверстием диам. 50 *мм*, верхним отверстием 500 *мм* и высотой 1000 *мм*, показали возможность получения из фусов с теплотворностью 5200 *ккал/кг* газа с теплотворностью 1000—1200 *ккал/нм*³. Скорость воздуха в нижнем сечении генератора 1,75 *м/сек*, а в пересчете на живое сечение решетки 7,87 *м/сек*, напор под решеткой 108 *мм*, на высоте 100 *мм* от решетки 55 *мм*, на выходе 3 *мм*. Зола удалялась продувкой через отверстия на 100 *мм* выше решетки. Унос составил 4,5% от расхода топлива, зольность уноса 40,6%, а потеря горючих с уносом 2,7%. При наличии дутья с большим напором возможна интенсификация процесса. Н. Гаврилов

52186. Удаление фенолов из газовой воды. К а н э я с у (安水中のフェノールの除去. 金安仁一郎), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan., 1955, **34**, № 335, 137—145 (японск.; рез. англ.)

Эффективное обесфеноливание достигается экстракцией бензолом с добавлением каменноугольного легкого масла, по схеме Отто. Дано подробное описание установки и результатов ее работы.

52187. Завод газификации пылевидного топлива по Копперсу-Тотцеку. Т э р у и, И т и я н а г и (コッパース. トチェック式微粉炭ガス化装置の運転について. 照井総治・一柳文二), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1956, **35**, № 352, 461—469 (японск.; рез. англ.)

Описан работающий с конца 1955 г. з-д газификации пылевидного топлива, производительностью 210 000 *м*³ в сутки для получения синтез-газа из низкосортных углей. Н. Лапидес

52188. Газовый завод в Дунфермлайне (Англия). Т о м с о н (Changing from old plant to new at Dunfermline. T h o m s o n A. M.), Gas Times., 1954, **78**, № 812, 174, 176 (англ.)

Описан ввод в эксплуатацию з-да после реконструкции. На з-де установлены новые эксгаустеры, электрофильтры, скрубберы, ящики с болотной рудой для сероочистки, трубопроводы. Подробно описан процесс перевода на газ новой газовой нитки без остановки печей. Перед пуском аппаратура продувалась инертным газом, получаемым при сжигании дизельного топлива. Н. Лапидес

52189. Экономичность работы газовых заводов в Чехословакии. Л а п а ч е к (Hospodářská situace karbonisačních plynáren. L a p á č e k V.), Paliva, 1956, **36**, № 10, 344—350 (чешск.)

Статистическими и расчетными данными показаны неблагоприятные экономич. условия работы местных газовых з-дов в Чехословакии (с ретортными или камерными печами), вследствие высокой стоимости угля и низких отпускных цен на газ. Высказаны соображения о предпочтительности выработки газа в газогенераторах под давлением и на энергохимических комбинатах. К. З.

52190. Подземная газификация угля в Советском Союзе. Ж е л т и к о в (Подземната газификация на въглищата в Съветския Съюз. Ж е л т и к о в Г.), Минно дело, 1955, **10**, № 4, 37—42 (болг.)

См. РЖХим 1957, 16588.

52191. Подземная газификация угля. Т э р у и (石炭の地下ガス化. 照井秋生), 燃料 協 會 誌, Нэн-

рё кёкайси, J. Fuel Soc. Japan, 1956, **35**, № 352, 478—482 (японск.; рез. англ.)

В ближайшем будущем в Японии будут проводиться опыты подземной газификации углей, в связи с чем даются общие предпосылки для проведения процесса, история развития и методы подземной газификации. Особо отмечаются опыты подземной газификации, проведенные в Англии, имеющей исходные данные, во многих отношениях сходные с Японией. Н. Лапидес

52192. **Термический крекинг углей. Оранский Н. И.,** Ж. прикл. химии. 1956, **29**, № 8, 1250—1256

По описанной ранее (РЖХим, 1957, 16569) методике подвергались термич. крекингу бурые и каменные угли месторождений Южного Сахалина. Показано, что органич. масса бурых углей крекируется на 39,8%, а каменных — на 35,2%. Предлагается для южносахалинских углей сочетать процессы полукоксования и термич. крекинга, что повысит выходы бензина в 3—4 раза, а парафина в 2-3 раза по сравнению с одним полукоксованием. В. Кельцев

52193. **Работа башенной установки сухой сероочистки. Быков С. Т., Уманец И. В., Белов В. И.,** Сообщ. Гос. союз. ин-та по проектир. предприятий коксохим. пром-сти, 1956, вып. 17, 121—124

Описан опыт эксплуатации башенной установки Днепродзержинского азотно-тукового з-да для тонкой очистки коксового газа от H_2S болотной рудой, содержащей (%): руды 95, древесных опилок 4,5, извести или соды 0,5; влажность массы 25—30%. При содержании в газе (после мокрой очистки) 2—3 *г/м*³ H_2S степень очистки достигает 65—70%. Указаны недостатки установки и мероприятия для их устранения на проектируемых установках. Г. Рабинович

52194. **Сероочистка вакуум-содовым методом. Тагути, Йосида** (ヴアキウム. カーボネート脱硫法について. 田口敏郎, 吉田晉), 燃料協會誌, Нэнрё кёкайси, J. Fuel. Soc. Japan, 1954, **33**, № 328, 407—412 (японск.)

Вакуум-содовый метод обессеривания газов коксования (American Koppers Co) впервые применен на з-де в Миикэ (остров Кюсю). Приводятся описание процесса и полученные результаты. А. Нагаткина

52195. **Получение роданистого аммония из газа коксовых печей. I. Извлечение циана из коксового газа. Саэки, Кагами, Фудзита. II. Метод очистки раствора технического роданистого аммония. Саэки, Фудзита** (アンモニウムチオシヤネイトの製造に關する研究. 第1報. コークス爐ガス中の青酸回收の基礎研究. 佐伯修, 加加見久幸, 藤田敬一郎. 第2報. ロダンアンモン回收粗液の精製法に就いて. 佐伯修, 藤田敬一郎), コールタール, Кору тару, Coal Tar, 1955, **7**, 10—14; № 8, 361—364 (японск.)

52196. **О качестве серной кислоты для получения сульфата аммония из коксовых газов. Исобэ** (副生硫安製造用原料硫酸の品質に就いて. 磯部恒雄), コールタール, Кору тару. Coal Tar, 1955, **7**, № 6, 15—17 (японск.)

При промывке коксовых газов серной к-той (конц-ия 70—80%), содержащей >0,03% соединений As, образуется кол. сульфид мышьяка. Это приводит к интенсивному пенообразованию в приемнике для смол и к потемнению получаемого $(NH_4)_2SO_4$. Э. Тукачинская

52197. **Номограмма для определения соотношения С : Н в топливах. Деккер** (Chart gives C/H ratio of fuels. Decker William H.), Chem. Engng, 1955, **62**, № 4, 208, 210 (англ.)

Приводится номограмма, позволяющая быстро устанавливать соотношения С : Н в топливах, необходимые для расчета теплотворности топлив. В точке пересечения линий, выражающей процентное содержание CO_2 и O_2 (анализ по Орса), со шкалой номограммы находят соотношение С : Н. Напр., содержание 5% O_2 и 8% CO_2 соответствует соотношению С : Н в топливе равном 2,4. С помощью серии линий, связывающих шкалу С : Н с линией процентного содержания CO_2, находят теоретич. содержание CO_2 для продуктов сгорания топлива в каждом частном случае. Сопоставляя эти данные, можно составить приблизительное представление об эффективности печи или нагревателя. З. Векслер

52198. **Определение степени точности отбора проб смеси углей. Корнэлл, Шверд** (Test of accuracy of sampling mixed coals with small increments. Coryell R. L., Schwerd F. J.), Combustion, 1955, **27**, № 4, 61—64 (англ.)

Проведено эксперим. исследование степени точности отбора вручную небольших проб углей и их смесей. Отклонения от средних значений в случае смеси углей примерно на 25% выше, чем при отборе проб индивидуальных углей. Приводятся данные по методике сокращения лабор. проб углей. В. Загребельная

52199. **Смешение аналитической пробы угля или кокса. Баркер, Мотт, Томас** (Mixing of the analysis sample of coal or coke. Barker J. E., Mott R. A., Thomas W. C.), Fuel, 1956, **35**, № 4, 493—500 (англ.)

Показаны преимущества лабор. смесителя Британского об-ва по исследованию кокса, осуществляющего эффективное смешение пробы за 1 мин.; этот смеситель превосходит по качеству прибор, разработанный Горным департаментом США. Предлагаемый смеситель представляет контейнер емк. 250 *мл* с лопастной мешалкой, приводимой в движение от мотора с редуктором, дающим 250 об/мин; мешалка состоит из перфорированной медной пластинки и расположенного под прямым углом к ней скребка, перемешивающего пробу непосредственно на дне контейнера. Смеситель рассчитан на одновременное смешение 40—50 проб. Преимущества смесителя показаны на результатах анализа золы и S в углях, поскольку расхождения между параллельными определениями достигают миним. значений. В. Загребельная

52200. **Контроль за качеством угля на шахте методом быстрой карбонизации. Брисс, Ричардс** (Coal quality control at the mine by rapid carbonization. Brisse A. H., Richards P. L.), Proc. Blast. Furnace, Coke Oven and Raw Mater. Comm. A. I. M. and M. E., 1955, **14**, 265—276. Discuss., 276—278 (англ.)

Предложен метод контроля за качеством угля (У), позволяющий непосредственно на руднике установить его коксуемость. Пробы У, отобранные по специально разработанной методике по глубине шурфа, подвергают скоростной карбонизации в опытной печи с электрообогревом. Исследуемый У в кол-ве ~14 *кг* загружают в нагретую печь и в течение 2 час. с постоянной скоростью поднимают т-ру стенок печи от 1600 до 2000°. В процессе коксования производится автоматич. запись давления вспучивания, развиваемого в угольной загрузке. От полученного кокса отбирают пробу в ~4,5 *кг* крупностью 1—2 *дм* и испытывают на механич. прочность по модифицированному методу ASTM (100 оборотов со скоростью 24 об/мин). Затем кокс рассеивают и выход класса + 3/4 *дм* принимают за показатель прочности. Д. Цикарев

52201. **Определение влаги бурых углей Виктории (Австралия). Браун** (The determination of moisture in Victorian brown coals. Brown G. M.), Austral J. Appl. Sci., 1955, **6**, № 3, 365—375 (англ.)

Исследовалась пригодность английских стандартов для определения влажности бурых углей. Метод Дина и Старка дает результаты, близкие к результатам, полученным при сушке угля в атмосфере азота. Первый рекомендуется для больших, а второй для малых навесок угля. Повышение т-ры с 105 до 130° увеличивает результат определения влаги на 0,15%. Метод сушки

угля в воздухе дает результаты несколько отличные, причем различие зависит от сорта угля и степени его влажности. Н. Лапидес

52202. Определение следов кислорода в газовых смесях. Петер (Über die Bestimmung von Sauerstoffspuren in Gasgemischen. Peter Max), Monatsbull, Schweiz. Verein Gas — und Wasserfachmännern, 1956, **36**, № 3, 55—58 (нем.)

Описан чувствительный метод колориметрич. определения следов O_2 в газовых смесях в форме комплексного соединения 3-валентного Fe с пирокатехином. Для приготовления реактива на 1401,2 *мг* соли Мора берут 1180,3 *мг* пирокатехина и водн. р-р разбавляют 0,02 н. Na_2CO_3 до 500 *мл*. 100 *мл* полученного р-ра разбавляют 0,02 н Na_2CO_3 до 2 *л*. При окислении кислородом 2-валентного Fe в 3-валентный р-р окрашивается в красный цвет. Погрешность метода составляет 5—10% (в зависимости от содержания O_2 в пробе газовой смеси), но ее можно снизить, пользуясь колориметром с зеленым фильтром. Присутствие в газовой смеси компонентов светильного газа не мешает определению. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 12875. Т. Леви

52203 П. Способ коксования (Sposób koksowania) [Houilleres du Bassin de Lorraine]. Польск. пат. 37529, 2.06.55

С целью увеличения плотности загружаемой в коксовые печи шихты, предложено сухой или высушенный уголь предварительно смачивать эмульсией, обычно водной, углеводородов или их производных, имеющей состав ~20% воды и ~89% органич. в-в. Влажность исходной шихты ~5%, кол-во вводимой эмульсии порядка 5%. В качестве органич. компонентов могут быть взяты кумароновая смола или иные остаточные фракции разгонки сырого бензола и смолы. К. З.

52204 П. Способ закалки кокса. Смит (Coke calcining process. Smith Brook I.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США № 2734851, 14.02.56

Способ получения электродного кокса из нефтяного сырья, при котором тонкоизмельченный горячий кокс в псевдоожиженном состоянии пропускается сверху вниз через зоны подогрева, нагрева, обжига, восстановления и охлаждения. Противотоком коксу в зону охлаждения одновременно с пуском процесса вводится CO_2. В зоне подогрева поддерживается т-ра 600—815° за счет тепла горячих газов зоны нагрева. В зону нагрева, имеющую т-ру 1000—1100°, вводится воздух, в смеси с которым сжигается газ, содержащий в основном CO, выделяющийся в зоне обжига и спекания. В этой зоне кокс выдерживается от 5 мин. до 8 час. при т-ре 1100—1400°, достигаемой за счет подачи воздуха и сжигания CO, и затем поступает в зону восстановления, где при 850—1100° происходит превращение CO_2 из зоны охлаждения в CO по р-ции с раскаленным коксом. Из зоны восстановления кокс поступает в зону охлаждения, где охлаждается холодной CO_2, и далее на тушение. С. Гордон

52205 П. Способ очистки бензола. Сойер (Verfahren zum Reinigen von Benzol. Sawyer Edward William) [Purification du bensène brut) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 946438, 2.08.56; Франц. пат. 1107818, 5.01.56

Предлагается способ очистки бензола (I), содержащего неароматич. углеводороды. I при 650—900° (точнее 750—850°) под давл. 1—10 *ат* вводят в слой твердого инертного в-ва в псевдоожиженном состоянии в смеси с H_2 или с газом, содержащим не менее 30% H_2. На 1 моль I рекомендуется брать 1,5—3,0 моля H_2. Предварительно I очищают от S-соединений. В описываемом примере очистка I из коксового дегтя производится в аппарате с внутренним диам. 76 *мм* с псевдоожиженным слоем песка высотою 7,5 *см*. Подача H_2 — 700 *л/час*, I — 845 *л/час*, т-ра 780°, давление около атмосферного, время контакта 2 сек. Песок из реактора поступает в трубку с внутренним диам. 38 *мм*, где обжигается на газах коксовых печей, собирается в циклоне, а затем возвращается в цикл. Продукты р-ции после конденсации ректифицируют. При переработке продукта с т. пл. 3,36° и с содержанием I 65% выход I с т. пл. 5,46° составил 62,2%. В качестве инертного в-ва можно применять также кокс, керамику и тому подобные материалы с частицами размером 1—19 *мм*. З. Векслер

52206 П. Усовершенствование способа извлечения фенолов (Improvements in or relating to the recovery of phenols or the like) [Metallgesellschaft A.-G.]. Австрал. пат. 160345, 13.01.55

Усовершенствованный метод выделения фенолов, крезолов, ксиленолов, пирокатехина и их гомологов из смесей с нейтр. маслами заключается в следующем: кислые масла экстрагируют водой при т-ре >100° под давлением, экстракт разбавляют водой и окончательное отделение нейтр. масел производят азеотропной дистилляцией с паром. Кислые масла из экстракта извлекают органич. р-рителями при ⩾20°. Л. Юрченко

52207 П. Печь типа коксовой со стояком и устройством для утилизации тепла. Кнаппштейн (Gaserzeugungsöfen, wie Koksöfen, mit Steigrohrwärmegewinnungs vorrichtung. Knappstein Johannes) [Fa. Carl. Still]. Пат. ФРГ № 949188, 13.09.56

Патентуется устройство для получения пара за счет тепла коксового газа, выходящего из печи через стояк. Пар получается в пространстве между двойными стенками устройства. Хороший теплообмен достигается благодаря омыванию внутренней стенки со стороны газа аммиачной водой, которая подается с помощью сопла, направленного вниз, и отражающей поверхности, которая направляет ее вверх на стенки. В случае открытия поворачивающегося дна цилиндра, к которому прикреплена отражающая поверхность, вода из сопла направляется вниз, в гидрозатвор. Н. Лапидес

52208 П. Газификация крупнокускового и мелкозернистого топлив (Apparatus for the gasification of coarse-pieced and fine grained fuels). Badische Anilin & Soda-Fabrik]. Англ. пат. 710999, 23.06.54 [Fuel Abstrs, 1954, **16**, № 6, 56—57 (англ.)]

Патентуется способ газификации крупнокускового топлива (КТ) и топлива мелкозернистого (МТ), которое может быть смешано с нефтепродуктами. КТ вводится в аппарат для газификации и образует неподвижный слой, в который непосредственно подается МТ с помощью червячного конвейера с наружным охлаждением или охлаждаемого поршня; одновременно в топливный слой вводится кислород или газ, содержащий свободный кислород так, что топливо тесно перемешивается с газом и образуется расплавленный шлак. Способ пригоден для произ-ва карбидов, ферросилиция и других в-в, требующих для своего образования высоких т-р. З. Саблина

52209 П. Способ получения водяного газа или синтез-газа. Стейншлегер (Verfahren zur Herstellung von Wassergas oder Synthesegas. Steinschlaeger Michael) [Alfred William Newbery]. Пат. ФРГ 914048, 24.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6174 (нем.)]

Предлагается способ попеременного получения водяного газа или синтез-газа, заключающийся в том, что тепло, необходимое для проведения р-ции с твердым горючим в газогенераторе и для компенсации тепловых потерь, получают частично за счет применения регенератора, подогреваемого газом продувки или газом с газогенераторной установки или другими источниками

тепла, Через нагретый регенератор пропускают смесь водяного газа (газ возврата) с добавкой или без добавки коксового газа, или другого газа, богатого CH_4, или газа, содержащего углеводороды, а также газа, состоящего из углеводородов и водяного пара и (или) CO_2. При прохождении через регенератор смесь нагревается до определенной т-ры и далее поступает в газогенератор. Частично тепло получают за счет того, что через газогенератор время от времени пропускают O_2, воздух или O_2-содержащие газы. Б. Энглин

52210 П. Способ получения нефтяных горючих газов из подземных месторождений горючего. Юнгстрём (Verfahren zur Gewinnung nutzbarer, insbesondere ölhaltiger und brennbarer Gase aus unterirdischen Brennstofflagerstätten. Ljungström Frederik) [Svenska Skifferolje Aktiebolaget]. Пат. ФРГ 931310, 4.08.55

Предлагается способ получения горючих газов из подземных залежей горючего, напр. горючих сланцев и других битуминозных пластов, посредством пробуренных скважин, из которых одни служат для подвода в пласт тепла, а другие для вывода получаемого газа, причем кол-во первых минимум в три раза превышает кол-во вторых. Подающие скважины расположены на поверхности земли в виде правильных или почти правильных геометрич. фигур, напр. 6- или 4-угольников, из которых только часть не имеет в середине выводных скважин. Б. Энглин

52211 П. Пиролитический процесс эндотермического разложения газообразного сырья. Хаш (Pyrolytic process for endothermically altering a gaseous material. Hasche R. L.), Англ. пат. 716814, 13.10.54 [J. Appl. Chem., 1955, 5, № 4, i516 — i517 (англ.)

Предложен эффективный метод проведения эндотермич. процессов с газообразным материалом в циклич. регенеративной системе с использованием тепла и работы, напр. произ-во энергетич. газа из природного, HCN (из углеводородов и NH_3), сажи, олефинов (дегидратацией спиртов) и пр. Газообразный материал равномерно нагревается, проходя через изогнутые по окружности и практически параллельные каналы (поперечное сечение $\leqslant 19$ *мм*), содержащие первичную регенеративную массу (алунд), которую предварительно нагревают в направлении газового потока путем пропускания через нее в противоположном направлении нагретой смеси горючего газа и O_2. Реакционную смесь затем пропускают через эндотермич. реакционную зону, напр. при 430—560° и давлении и полученный продукт быстро охлаждают в каналах второй регенеративной массы. Отношение алунда к свободному объему в каналах $\leqslant 1:3$ (1 : 4—10), свободный объем вместе со свободным объемом зоны сгорания $\leqslant 60\%$ от общего объема каналов в обеих регенеративных массах, а время нахождения газообразного материала в каждой зоне строго лимитируется. В. Шер

52212 П. Очистка коксового и аналогичных газов (Purification of coke-oven and like gases) [Harpener Bergbau-Akt.-Ges.]. Англ. пат. 719353, 1.12.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 4, 39 (англ.)]

Предлагается процесс очистки газов от H_2S и других кислых соединений, а также от HN_3. Процесс проводят в две стадии. В обеих стадиях газ и отмывающая жидкость движутся противотоком. В первой стадии газ очищается от H_2S и других кислых соединений, во второй — от NH_3. Промывная вода после первой стадии направляется в перегонный куб, где испаряется вместе с NH_3. Пары, свободные от продуктов улавливания кислых соединений и богатые NH_3, конденсируются при 65—75°, смешиваются с промывными водами, идущими из второй стадии процесса и направляются в качестве промывной жидкости в первую стадию процесса. Н. Лапидес

52213 П. Метод выгрузки очистной массы из вставных корзин башен для газоочистки. Гунтерман (Verfahren zum Austragen der in den Turmreinigeranlage herausgefahrenen Einsatzkörben befindlichen Reinigungsmasse. Guntermann Wilhelm) [Pintsch Bamag A.-G.]. Пат. ФРГ 938564, 02.02.56

В связи с тем, что болотная руда при очистке коксового, водяного и др. газов после насыщения ее H_2S слипается, предлагается выгружать ее, приводя в движение ящик с рудой на вращающемся столе и вырубая руду с помощью фрезы или неподвижного ножа. Патент предусматривает также метод выгрузки, при котором ящик с рудой неподвижен, а фреза передвигается по поверхности руды. Перед выгрузкой можно опрокидывать ящик на 90° и более, а затем вырубать руду с помощью вращающегося инструмента. Н. Лапидес

52214 П. Камера сгорания с расплавлением золы (Chambre de combustion à fusion de cendres) [Deutsche Babcock & Wilcox Dampf-Kessel-Werke A.-G.]. Франц. пат. 1101371, 5.10.55 [Chaleur et ind., 1956, 37, № 374, 130 (франц.)]

Камера сгорания для инжектируемой смеси пылевидного топлива и воздуха отличается следующим: смесь воздух-топливо инжектируется в выносную топку против перегородки, которая имеет профиль, придающий пламени вихревое спиральное движение. Пламя направляется вдоль боковых стенок топки вниз к сборным колодцам для шлака, в месте входа в колодцы подается дополнительный воздух. После расплавления шлака пламя поступает в собственно камеру сгорания, где оно нагревает, как обычно, испарительные трубы. А. Равикович

См также: Хим. переработка углей 52314, 52315, 52317. Техн. безопасн. на коксохимич. заводах 53579, 53580. Водоснабжение коксовых заводов 52104

ПЕРЕРАБОТКА ПРИРОДНЫХ ГАЗОВ И НЕФТИ. МОТОРНОЕ ТОПЛИВО. СМАЗКИ

Редакторы *И. М. Руденская, М. О. Хайкин*

52215. Извлечение нефти из песчаных пластов растворами полиоксиэтилированных детергентов. Даннинг, Густафсон, Джохансен (Displacement of petroleum from sand surfaces by solutions of polyoxyethylated detergents. Dunning H. N., Gustafson H. J., Johansen R. T.) Industr. and Engng Chem., 1954, 46, № 3, 591—596 (англ.)

52216. Характеристика сырых нефтей месторождения Биг-Хорн (США). Уэнгер, Ланум (Characteristics of crude oils from Big Horn Basin fields. Wenger W. J., Lanum W. J.), Petrol. Engr, 1954, 26, № 2, A52, A55—A58, A60 (англ.)

52217. Выгорание нефтей и нефтепродуктов со свободной поверхности в резервуарах. Павлов П. П. Хованова А. М., Мэ'рузэлэр АзэрбССР элмлэр акад. Докл. АН АзербССР, 1956, 12, № 7, 453—457

См. РЖХим, 1956, 72668

52218. Нефтехимический комбинат Фортье в штате Новый Орлеан (США). Стрельцов (Fortier plant of American Cyanamid. Strelzoff S.), Petrol. Refiner, 1956, 35, № 3, 167—170 (англ.)

На установках Линде получают O_2 и N_2 (степень чистоты 95 и 99,7%). Неполным окислением природного газа по способу БАСФ получают газ, содержащий $\sim 8\% C_2H_2$. Последний извлекают спец. р-рителем, а остаточный газ, содержащий H_2 — 60, CO — 28, CO_2—

и CH_4 — 5%, подвергают конверсии паром и полученный H_2 очищают моноэтаноламином и жидким N_2. Из H_2 и N_2 на аммиачном з-де при 360 *ат* получают NH_3, который в смеси с CH_4 сжигают на Pt-сетке с воздухом в HCN, а из нее и C_2H_2 получают акрилонитрил. На комбинате имеется ряд побочных произ-в серной к-ты из S, сульфата аммония, хлорвинила и др. В. Щекин

52219. **Применение нефтепродуктов как сырья в газовой и нефтехимической промышленности. Шнейдер** (Über die Verfügbarkeit von Mineralölprodukten als Ausgangstoffe für die Gaserzeugung in Energiewirtschaft und Petrochemie. Schneider K. W.), Brennstoff-Wärme-Kraft, 1956, **8**, № 2, 49—54 (нем.)

В связи с ожидаемым дефицитом энергии в ФРГ рассматриваются возможности развития нефтеперерабатывающей и нефтехим. пром-сти для получения дополнительных кол-в энергетич. газа и жидкого топлива. Рассмотрены отдельно возможности развития произ-ва и использования легких углеводородных газов (CH_4, C_2H_6), сжиженных газов и нефтепродуктов, с координацией деятельности газовой, нефтеперерабатывающей и нефтехим. пром-сти ФРГ. В. Кельцев

52220. **Завод синтеза по Фишеру — Тропшу в Южной Африке. Херберт** (Fischer — Tropsch synthesis in South Africa. Herbert W.), Chem. Age India, 1956, **7**, № 2, 17—26 (англ.)

Описан з-д по произ-ву моторных топлив синтезом Фишера — Тропша в г. Сасолбурге (Южная Африка). Исходным сырьем служит местный низкосортный уголь. Кислород в кол-ве 1800 *т* в сутки получают на 6 установках Линде, синтез-газ — газификацией угля под давл. 25 *кг/см²* на парокислородном дутье в 9 газогенераторах Лурги производительностью каждый 22500 *нм³/час*. При газификации получают ряд побочных продуктов: смолу, газовый бензин, фенолы, аммиак и др. Газ очищается по способу Ректизол; из полученного синтез-газа $^2/_3$ подают в реакторы со стационарным Fe-катализатором, а $^1/_3$ в смеси с остаточным газом синтеза— в реакторы с циркулирующим пылевидным катализатором. Н. Лапидес

52221. **Основы техники перегонки нефти. Брукс** (Basic techniques in petroleum fractionation. Brooks C. H.), Petrol. Engr, 1955, **27**, № 11, C33—C34, C36—C38 (англ.)

Коротко описана конструкция и работа простейшей, сложной колонны, колонны без рибойлера, с внутренними отпарными секциями, однократного испарения и вакуумной колонны. Приведены схемы описываемых колонн с вспомогательным оборудованием. Объяснен смысл кривых A. S. T. M. и приведен пример кривых. Ю. Коган

52222. **Утилизация серы из средневосточных нефтей на нефтеперерабатывающем заводе Кондор. Мортара** (How Condor refinery recovers sulfur from middle east crudes. Mortara Mario), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 38, 70—71 (англ.)

Описана установка з-да Кондор (Милан, Италия) для переработки H_2S, образующегося при различных процессах нефтепереработки, в H_2SO_4. Газ состава (вес.%) H_2S 92—94, H_2O 1—2, углеводороды 4—6, NH_4 0,8—0,9 промывают слабой H_2SO_4 для удаления следов NH_4 и сжигают в печи с получением газов, содержащих 6—7 об. % SO_2, пара и следов SO_3; т-ра на выходе из печи ~900°. Отходящий газ последовательно охлаждают в трубчатом холодильнике до 380°, промывают в колонке слегка подкисленной водой (причем он охлаждается до 66°) и окончательно охлаждают в холодильнике с водяным орошением до 35°, при частичном обезвоживании. Полную осушку производят электростатич. осушителем и 98%-ной H_2SO_4. Осушенный SO_2 нагревают до 421° и окисляют над неподвижным контактом (V_2O_5 на гранулированной глине). Производительность установки 30*т/сутки* 99%-ной H_2SO_4. Управление установкой автоматизировано. Приведена схема. В. Щекин

52223. **Исследование эффективной поверхности кремний-алюминиевого катализатора крекинга. Морита** (石油接觸分離用シリカ. アルミナ觸媒の有効表面に關する研究. 森田義郎), 工業化學雜誌, Kōrē кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 9, 698—700 (японск.)

52224. **Каталитическая дегидроконверсия осветительного керосина. Николеску, Попеску** (Dehidroconversia catalitică a petrolului lampant. Nicolescu I. V., Popescu Alexe. La déhydroconversion catalytique du pétrole lampant. Nicolescu I. V., Popescu Alexe), Studii şi cercetări chim., 1954, **2**, № 3-4, 171—181 (рум.; рез. русск.; франц.); Rev. chim. (Bucureşti), 1954, **2**, 107—117 (франц.)

Рассматривается процесс каталитич. крекинга и ароматизации керосина и газойля, а также протекающие при этом хим. превращения углеводородов над алюмосиликатными катализаторами различного состава. А. Чочиа

52225. **Газовая промышленность и нефтепереработка. Дейвис** (The integration of the gas industry with oil refining. Davis J. E.), Gas Times, 1956, **87**, № 877, 409—412, 415 (англ.)

Доклад на Международной энергетич. конференции в Вене об использовании нефтепродуктов для произ-ва городского газа в Англии путем карбюрации водяного газа и каталитич. конверсии нефтяных углеводородов. В. Кельцев

52226. **Каталитическая циклическая газификация тяжелых топлив. Гаскюэль** (Gazéification catalytique des fuels lourds N 2 en marche cyclique. Gascuel Louis), Métallurgie et constr. méc., 1956, **88**, № 9, 755—757 (франц.)

Краткое описание способа каталитич. газификации тяжелых жидких топлив. Приведена характеристика исходного топлива и дан состав получаемого газа. У. Андрес

52227. **Удаление и превращение меркаптанов. Уокер, Кенни** (Removing and converting mercaptans Walker H. E., Kenney E. B.), Petrol. Process., 1956, **11**, № 4, 58—66 (англ.)

Описаны существующие производственные методы очистки бензинов для удаления меркаптанов (щел. очистка, процессы солютайзер дуалэйер, унизол, меркапзол) и превращения их в менее вредные S-соединения (докторская очистка, очистка $CuCl_2$, процессы с продуванием воздухом и применением ингибиторов). Приведены схемы процессов. Библ. 23 назв. А. Равикович

52228. **Очистка легких керосиновых фракций жидким аммиаком. Мацуки, Сэкигути** (Refining of light kerosene fraction with liquid ammonia. Matsuki Yasuo, Sekiguchi Yasuo), Sci. Repts Res. Insts Tohoku Univ., 1953, **A5**, № 1, 93—97 (англ.)

Опыты очистки жидким NH_3 проводились на дистиллатах трех японских нефтей, имеющих пределы кипения 170—260°. Исследовалось влияние кол-ва жидкого NH_3 (50—325%) и т-ры (от —10 до +20°) на выходы и качество рафинатов. При непрерывном процессе очистки легких керосинов жидким NH_3, к-ты и омыляемые компоненты экстрагируются почти полностью, но непредельные и S-соединения — сравнительно трудно. Полнота удаления ароматич. компонентов при обработке жидким NH_3 такая же, как и при обработке жидким SO_2. Селективность действия жидкого NH_3 повышается с понижением т-ры процесса. Выход рафината достигает 85—90% на сырую нефть. Попытка очистки нефти смесью NH_3 и C_6H_6 не имела успеха (недостаток кон-

струкции аппарата), но анилиновая точка рафината значительно улучшилась по сравнению с очисткой одним жидким NH_3. Благодаря низкой стоимости, отсутствию коррдирующего действия на аппаратуру и вредного физиологич. действия жидкий NH_3 более пригоден для очистки масел, чем SO_2. И. Рожков

52229. **Использование кислого гудрона. I. Исикава** (石油精製廢酸ピッチ處理法に對する私見. 1. 石川平七), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, № 9, 25—28 (японск.)

Описаны лабор. и заводские опыты использования кислого гудрона (КГ) для получения дорожного асфальта нейтр-цией КГ в присутствии воды продуктами выветривания вулканич. пепла, обладающими большой склонностью к образованию гелей. Предполагаемая ф-ла этого продукта $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 xH_2O + Al(OH)_3 \cdot yH_2O$(с примесью $Fe(OH)_3$ z H_2O). После нейтр-ции к гудрону добавляют воду и обрабатывают его паром. Он дает легко укладываемый дорожный асфальт. Л. Левин

52230. **Зависимость между показателями вязкоэластических свойств битумов и данными общепринятых испытаний. Пул** (A general system describing the visco-elastic properties of bitumens and its relation to routine test data. Pool C. van der), J. Appl. Chem., 1954, **4**, № 5, 221—236 (англ.)

52231. **Обезвоживание природного газа непосредственно у его источников. Парк, Дау** (Dehydrating natural gas at the wellhead. Park A. S., Dow W. M.), Oil and Gas J., 1956, **54**, № 55, 194, 196, 199—200, 202, 205 (англ.)

Описана новая портативная осушающая адсорбционная установка, работающая на коротких циклах, для применения непосредственно у источников газа. Благодаря уменьшению общего веса осушителя, применяемого в установке и более короткому времени адсорбции до регенерации, уменьшаются капитальные затраты, а также затраты тепла на регенерацию. Приводится технологич. схема и применяемые аппараты. Установка может работать в большом диапазоне т-р и давлений и пригодна как для сушки газа, так и для дополнительного извлечения углеводородов. Н. Лапидес

52232. **Установка для переработки природного газа на острове Мустанг (Техас). Рисен** (Renwar's new island processing plant. Resen F. Lawrence), Oil and Gas. J., 1955, **53**, № 38, 104—105, 107, 109 (англ.)

52233. **Пригодность пропана и бутана для бытового потребления с учетом производительности регулирования и загрузки установки. Ридель** (Propan oder Butan im Haushalt unter Berücksichtigung der Verdampfungsleistung, Reglerleistung und der Anlagenbelastung. Riedel Gottfried), Gaswärme, 1956, **5**, № 10, 350—356 (нем.)

Изучены условия эксплуатации расположенных внутри и вне зданий установок по использованию ожиженных газов при применении в качестве топлива пропана, бутана и их смесей. Рассмотрены случаи работы одно- и двухбаллонных установок с авторегулирующим включением при двухступенчатом и одноступенчатом снятии давлений. Н. Гаврилов

52234. **Образование сажи в углеводородных пламенах. Суэйцер, Хеллер** (The formation of carbon black in hydrocarbon flames. Sweitzer C. W., Heller G. L.), Rubber World, 1956, **134**, № 6, 855—865 (англ.)

Рассматривается возможная схема (капельная теория) образования сажевых частиц в углеводородном пламени. Образующийся по одной из известных р-ций свободных радикалов C_2H_2 путем гидрогенизации и конденсации дает сначала простые ароматич. соединения, а затем все более сложные высокомолекулярные соединения, имеющие низкую упругость паров даже при т-ре пламени. Превышение упругости насыщ. паров этих соединений приводит к конденсации их в мельчайшие капли; внутри каждой капли ориентируются полициклич. соединения в виде ядра, которое постепенно выделяя водород, вырастает в сажевую частицу. Для подтверждения предлагаемой схемы проведены опыты по отбору продуктов разложения природного газа в промышленной печи для произ-ва печной сажи и их идентификации, а также опыты по разложению природного газа в лабор. трубке при различных т-ре и времени контакта. Анализ продуктов разложения газа в печи и трубке показал наличие высокомолекулярных ароматич. соединений, аналогичных соединениям, присутствующим в бензольных и ацетоновых экстрактах из сажи. Первичным продуктом разложения природного газа в трубке авторы считают ацетилен и, возможно, этилен. Подтверждение предлагаемой теории авторы видят также во внутренней структуре и сферич. форме сажевых частиц. И. Рафалькес

52235. **Окислительный пиролиз метана в высокоскоростном газовом потоке. Гриненко Б. С.**, В сб.: Хим. переработка нефт. углеводородов. М., АН СССР, 1956, 106—114

Разработан способ и аппарат для получения ацетилена окислительным пиролизом метана; приводятся результаты опытных работ по этому способу, отличающемуся тем, что процесс проводится в высокоскоростном газовом потоке. Эксперим. установка имеет производительность 100 *м³/час* по метано-кислородной смеси; реакционный канал печи имеет диам. 25/40 *мм* и длину ~600 *мм*. Время пребывания газов в реакционной зоне 0,0025—0,005 сек.; отношение $O_2 : CH_4 = 0{,}6-0{,}65$; конц-ия C_2H_2 в газе пиролиза 8—8,6 об.%, что соответствует выходу C_2H_2 15,0—15,7 об.% или до 33 вес. % от исходного CH_4. Опыты проводились как с предварительным нагревом исходной смеси до 300—350°, так и без ее подогрева; в последнем случае общий расход O_2 повышался на 4—5%. На входе в реакционный канал наблюдалось резко неравномерное распределение скоростей по сечению: по оси 350—500, у стенок 3—15 *м/сек*; установлено, что процесс протекал устойчиво при отношении максим. скорости к средней скорости по сечению канала 1,5—3,6. Даны соображения и основные показатели для проектирования промышленных печей с многоструйной подачей смеси, производительностью 2,5 и 10 тыс. *т*. C_2H_2 в год. В. Кельцев

52236. **Конверсия легких углеводородов. Бракале** (Sul reforming degli idrocarburi leggeri. Bracale Sergio), Gas Ital., 1956, **6**, № 11, 331—333 (итал.)

Описан способ Копперса-Хаше конверсии легких углеводородов (пропана) для получения городского газа путем частичного его сжигания с воздухом. К. З.

52237. **Стехиометрия и энергетика разложения природного газа в электрической дуге. Драгный** (Stechiometrie a energetika štěpeni zemního plynu v elektrickém oblouku. Drahný Miloš), Chem. průmysl., 1956, **6**, № 10, 410—413 (чешск.; рез. русск., англ.)

Отмечая перспективность процесса расщепления CH_4 (природного газа) в электрич. дуге для получения C_2H_2, C_2H_4, H_2, C и других хим. продуктов, приведены расчеты с выводом ф-л и диаграммы для облегчения оценки влияния основных параметров процесса на направление необходимых р-ций. К. З.

52238. **Исследование мотокомпрессоров для природного газа. Медичи** (Alcune ricerche sui motocompressori per gas naturale. Medici Mario), Rivoluzione industr., 1956, **4**, № 37, 56—60 (итал.)

Описываются результаты опытов по выяснению экономичности работы мотокомпрессора для природного газа на различных режимах. Показано, что термич. к. п. д. компрессора при снижении числа оборотов с 500—550 до 300 об/мин. падает с 26,5% до 21,8%, а расход природного газа на 1 *квт* мощности двигателя возрастает на 26%. В. Щекин

52239. **Ракетное топливо.** Бетес-Фьерро (Propulsantes paramotores cohete. Betes Fierro A. G.), Ingeniería aeronaut., 1955, **7**, № 27,32—47 (исп.)

Обзорная статья. Критически разобраны и сопоставлены различные топлива и окислители для ракетных двигателей. Даны физ.-хим. характеристики для ряда топлив, приведено несколько топливных схем. Н. Щ.

52240. **Влияние качества топлива и масла на работу двигателя.** Веспер («Two for the money» — gasoline and motor oil are partners. Vesper Howard G.), Proc. Amer. Petrol. Inst., 1955, Sec. 2, 35, 67—74 (англ.)

Рассматривается влияние изменения конструкции автомобильных двигателей (АД) в США за 1946—1955 гг. на качество применяемых автомобильных топлив и масел; указывается, что в результате улучшения в последнее время качества топлив и масел межремонтный пробег АД увеличился более чем в 2 раза по сравнению со сроком службы их на 1946 г., когда он был равен 60—80 000 *км*. При снижении содержания S в автобензине с 0,25% до 0,1% срок эффективного действия присадок, содержащихся в масле, может быть удлинен на 30%. В свою очередь применение новых всесезонных масел позволяет снизить требования к октановому числу (ОЧ) автобензинов на 2—4 пункта, что при использовании бензинов с ОЧ 95 обеспечивает значительную экономию. Основные проблемы, требующие дальнейшего разрешения,— устранение низкотемпературного осадкообразования и уменьшение нагарообразования в АД. А. Виппер

52241. **Испытание тяжелых топлив на двигателе.** Крессуэлл (Heavy fuel and the mirrlees. K. Cresswell F.), Techn. J. Brush Group, 1955, **3**, № 1, 12—15 (англ.)

Проведены обширные испытания двигателя типа Mirrlees «K» (трехцилиндровый с диаметром цилиндра 38 *см* и ходом поршня 45,7 *см*, 428 об/мин. мощностью 621 *л. с.*) на топливах вязкостью 2,5—9 *cт* и выше с содержанием S 2,5—3,77 вес.%, коксовым числом по Конрадсону 8,4—9, золы 0,1—0,2% и теплотворностью $>$10000 *ккал/кг*. Продолжительность отдельных испытаний 1000 час. Использовались обычные добавки к топливам спец. антикоррозионные покрытия движущихся деталей (клапанные седла), смазочные масла, предназначенные для работы в тяжелых условиях. Даются рекомендации по созданию оптимальных условий применения топлив и смазочных масел на указанном двигателе. О. Кальницкий

52242. **Влияние металлов на стабильность дистиллатных топлив.** Минг, Ботт (Metals affect distillate stability. Ming E. T., Bott L. L.), Petrol. Refiner, 1956, **35**, № 4, 192—194 (англ.)

Применялся новый лабор. метод для ускоренной оценки стабильности дистиллатных топлив (ДТ) при резервуарном хранении. ДТ (320 *мл*) перемешивали с водой (3,2 *мл*), содержащей металл в виде соли 2-этилгексановой к-ты, обычно 0,004% металла на ДТ; перемешивали при помощи магнитной мешалки в закрытом сосуде, наполненном O_2 при атмосферном давлении и т-ре 40°; определяли поглощение O_2 по падению давления через 12-часовые промежутки времени. Исследованы ДТ разного происхождения — прямой гонки, термич. и каталитич. крекинга и смеси; металлы — Cu, Fe, Mn, Pb, Zn и без металла. Действие металов по абс. и относительной величине было различным для ДТ разного состава. Совместное действие двух металлов аддитивного эффекта не давало. А. Равикович

52243. **Зависимость октанового числа от температуры кипения прямогонных фракций.** Льюис, Оттенуэллер (Octane—boiling point correlation Lewis W. A., Ottenweller J. H.), Oil and Gas J., 1956, 54, № 48, 132 (англ.)

Приводится график зависимости исследовательского октанового числа (ОЧ) от т-ры выкипания 50% топлива по методу ASTM; кривые построены на основании определения ОЧ ряда образцов прямогонных топлив из американских нефтей. График позволяет ориентировочно предсказать ОЧ топлива в зависимости от его фракционного состава, а также дает возможность выбрать необходимую т-ру конца кипения фракции с заданным ОЧ. А. Гуреев

52244. **Современные реактивные топлива, обзор основных технических показателей.**— (Jet age fuels reviewed: what and why they are.—), Skyways, 1955, **14**, № 12, 28—29 (англ.)

Приводятся американские и английские технич. условия на 7 марок реактивных топлив: легких и типа керосинов. Основные показатели по этим топливам изменяются в следующих пределах: уд. веса 0,739—0,802 для более легких и 0,780—0,852 для более тяжелых топлив; низшая теплотворность 10170—10225 *ккал*; т-ра вспышки 38—43° для керосиновых и —40, —25,—18° для бензиновых топлив; т-ра застывания от —40 до —60°; общая S (ламповый метод) 0,20 —0,40%; S меркаптановая во всех случаях 0,005%, фактические смолы 5—10 *мг* на 100 *мл*; потенциальные смолы 8—20 *мг* на 100 *мл*; ароматич. углеводороды 20—25 об. %; олефины для бензиновых топлив 5%, во всех случаях (по бромному числу). Все рассматриваемые топлива выдерживают пробу на коррозию (медная пластинка). З. Векслер

52245. **Фильтры для дизельных топлив. Часть III.** Рихтер (Filter für Dieselkraftstoffe. Teil III. Richter K.), Dtsch Agrartechnik, 1954, **4**, № 3, 84—86 (нем.)

Приводятся данные по очистке фетровых фильтров различной степени загрязнения путем промывки чистым топливом, причем однократная промывка недостаточна. Характеризуется влияние конструкции фильтра на фильтруемость, а также рассматриваются результаты исследования фильтрующей способности бумажных фильтров различных марок в зависимости от степени и характера загрязнения топлива, скорости фильтрации и поверхности фильтра в сравнении с фетровым фильтром. Предпочтение отдается фильтру SR20/lg. Исследование щелевых и сетчатых фильтров показало, что в то время, как последние практически не засоряются, щелевые фильтры, отличаясь невысокой фильтрующей способностью, очень чувствительны к загрязнению. Часть II см. РЖХим, 1957, 31953. Б. Энглин

52246. **Улучшение нефтетоплив с помощью присадок.** Бертолетт, Роджерс (Improving fuel oils through addition agents. Bertolette W. de B., Rogers J. D.), Petrol. Engr, 1956, **28**, № 12, C41—C42, C45—C46

Рассматриваются затруднения при применении дистиллатных топлив: коммунального назначения, дизельных, реактивных, вследствие их нестабильности — образования осадков при хранении и отложений в процессе применения, и возможности повышения стабильности при добавлении присадок. Для этой цели используются присадки, главным образом, следующих типов: металлич. соли нефтяных сульфокислот, полярные полимеры, алкиламины. А. Равикович

52247. **Физико-химическая природа воспламенения в двигателях с воспламенением от сжатия.** Басевич

В. Я, Соколик А. С. В сб.: Поршневые двигатели внутр. сгорания. М., АН СССР, 1956, 93—105

Изучались вопросы механизма процесса воспламенения в двигателях, роль предпламенных хим. р-ций и т. д. Подробно описана методика исследования; последнее проведено на керосине, стандартном дизельном топливе без присадки и с содержанием 2—4% изоамилнитрита. Регистрацией свечения при помощи фотоэлектронного умножителя установлено образование холодного пламени как стадии, предшествующей возникновению горячего взрыва. Это наблюдение подтверждено сопоставлением диаграмм давления при воспламенении при впрыске топлива в воздух и в азот (т. е. в тех же условиях сжатия и испарения, но без хим. р-ции). Исследовано влияние т-ры на длительность двух стадий воспламенения при различных давлениях и хим. свойствах топлива. Регистрации сгорания при впрыске жидкого топлива, полученные скоростной киносъемкой по шлирен-методу и в прямом свете, показывают образования очагов воспламенения и распространение от них турбулентных фронтов пламени.

Н. Щеголев

52248. **Выхлопные газы при работе на компаундированных топливах. Определение состава с газоанализатором, использующим метод сравнения теплопроводностей. Гатман, Уэйсс** (Blended fuel exhaust gas. Determinations with the thermal conductivity analyser. Gutman Felix, Weiss K.), Automob. Engr, 1955, 45, № 10, 415—417 (англ.)

52249. **Определение температуры воспламенения сажи. Андерсон, Уотсон** (Soot ignition temperature measurement. Anderson D. R., Watson W. R.), Combustion, 1956, 28, № 4, 43—46 (англ.)

Приводится описание прибора, предназначенного для определения т-ры воспламенения (ТВ) сажи, и соответствующей методики, при помощи которой исследованы ТВ сажи в зависимости от ее происхождения и влияние различных соединений на ТВ сажи, полученной при сжигании тяжелого топлива. ТВ этой сажи 590°, расхождения между повторными определениями ТВ не превышают $\pm 3°$. Установлено, что некоторые металлорганич. соединения — соли каприловой и нафтеновых к-т, при нанесении их на сажу в виде 1%-ного р-ра в топливе значительно снижают ТВ сажи; особенно эффективны соединения Pb, Na,, K, Cu, Ni и Fe, понижающие ТВ сажи на 190—130°. Влияние не содержащих металлов соединений S, P, N и галоидов, в особенности Cl и Br, на ТВ сажи очень невелико; тем не менее некоторые из указанных в-в могут изменить эффективность металлорганич. соединений: в присутствии Cl влияние соединений Cu на изменение ТВ сажи увеличивается; при совместном испытании соединений Cu и трикрезилфосфата наблюдается уменьшение каталитич. эффекта Cu.

А. Виппер

52250. **Физико-химическое исследование поведения масла в двигателе. Бонди, Бобьен, Даймонд** (Physico-chemical investigation of engine-oil performance. Bondi A., Beaubien S. J., Diamond H.), Lubricat. Engng, 1956, 12, № 4, 267—273 (англ.)

При изучении влияния смазочного масла с различными присадками на чистоту деталей и коррозию подшипников двигателя (Д) испытания последних проводились на трех режимах: а) низкотемпературных циклах, характеризующих городскую езду автомобилей с частыми остановками; б) умеренно-температурной работе Д, характеризующей зимнюю езду транспорта по магистральным дорогам; в) форсированной работе дизеля. Испытываемые в Д образцы масел исследовались на способность предотвращать взаимную адгезию и выпадение диспергированных углистых частиц, на окисляемость в присутствии катализатора и на коррозийность по отношению к подшипникам. Лабор. испытания проводились при т-рах, соответствующих работе Д на указанных режимах. При низкотемпературной работе (а) карбюраторного Д т-ра в Д недостаточна для окисления масла, и загрязняющие осадки в Д образуются вследствие попадания продуктов сгорания топлива в масло и их флокуляции. Чем более высокой дефлокуляционной способностью обладает присадка, тем чище Д. При умеренных т-рах работы карбюраторного Д без остановок на поршнях образуется лак; авторы считают причиной этого попадание в масло оксикислот, образующихся при сгорании топлива. Это подтверждается тем, что между лакообразованием на поршнях Д, испытанных по методике (б), и дефлокуляционной способностью присадки или окислительной характеристикой масла нет соответствия, но лакообразование тем ниже, чем выше щелочность присадки. Чистота Д (карбюраторных и дизелей) при высокотемпературных условиях определяется как способностью присадки дефлокулировать продукты сгорания топлива, так и антиокислительной стабильностью масла с присадкой. Лабор. испытание масла на коррозию подшипников по принятой авторами методике согласуется с результатами испытания на Д.

А. Равикович

52251. **Смазочные масла с присадкой осерненных терпенов** (Lubricant additives comprising sulphurized terpenes) [Esso Research & Engineering Co.] Англ. пат. 735231, 17.08.55

Смазочный состав включает смазочное масло (М) и небольшое кол-во продукта, образующегося при нагревании осернённого терпена или осернённой смеси терпенов с фосфором. Рекомендуются моноциклич. терпены, особенно торговый дипентен и бициклич. терпены, напр. α-пинен. Присадка добавляется в кол-ве $\leqslant 5\%$, и в частности $\leqslant 1\%$ по весу к нефтяным и синтетич. М., напр., к эфирам себациновой или адипиновой к-т и спиртов с 7—10 атомами C или к эфирам, полученным из гликолей и полигликолей, алифатич. двухосновных к-т и одноатомных спиртов или одноосновных к-т в конце цепи. В виде примера такого М приводится синтетич. авиамасло с присадкой, полученной нагреванием осернённого дипентена с фосфором, или минер. М, которое помимо указанной присадки, может также содержать Ba-соль *n*-изооктилфенолсульфида и Ca-соль красных нефтяных сульфокислот.

Г. Морозов

52252. **Универсальные моторные масла. Грофф** (Les huilles moteurs dites «Multigrade». Groff J.), Rev. Inst. franç., petrole, 1956, 11, № 9, 1161—1174 (франц.)

Разъясняются особенности, классификация и преимущества универсальных моторных масел, загущенных присадками. Рассматриваются вязкостные свойства масел и влияние их на работу двигателя: запуск на холоду, смазку в рабочих условиях, энергетич. потери. Показана возможность классификации моторных масел на основе их вязкостей при т-ре запуска на холоду и рабочей т-ре. Библ. 36 назв.

А. Равикович

52253. **Универсальные моторные масла. Грофф** (Evolution des huiles, moteurs vers la formule dite «multigrade». Groff Jean), Bull. Assoc. franç. techniciens pétrole, 1956, № 116, 103—124 (франц.)

Рассматриваются требования к вязкости масел М для двигателей внутреннего сгорания; показана целесообразность использования универсальных (всесезонных) М в современных двигателях. Приводится характеристика вязкостных присадок, добавляемых к моторным М, и вязкостно-температурных свойств универсальных М; указаны преимущества последних перед М других сортов: более легкий запуск двигателя при низкой т-ре; уменьшение кол-ва отложений в камере сгорания, способствующее снижению требований к детона-

ционной стойкости топлива; снижение расхода М; снижение расхода топлива. Описана методика определения зависимости между качеством М и требованиями к детонационной стойкости топлива. На примере гидравлич. жидкостей с вязкостной присадкой показано, что в процессе эксплуатации происходит деполимеризация вязкостной присадки. А. Виппер

52254. **Оружейные масла, состав и методы испытаний современных сортов. Штепанек** (Waffen-Öle. Neuzeitliche Zusammensetzungen und Kurprüfungsmethode. Stepanek J.), Prakt. Chem., 1956, 7, № 4, 113—115 (нем.)

Обзор. Библ. 6 назв. Б. Энглин

52255. **Вязкость масла и смазка автомобильных двигателей. Лурентс** (Oljeviskokositet och smörjning av bilmotorer. Lorentz Hans — Eric), Tekn. tidskr., 1955, 85, № 34, 753 — 758 (шведск.)

Разбираются вопросы смазки автодвигателей и вязкостных характеристик применяемых масел; основное внимание обращено на низкотемпературные свойства последних. Показаны преимущества загущенных масел перед обычными. Н. Щеголев

52256. **Химическая и электрическая стабильность масел. Крейн С. Э., Кулакова Р. В., Лужецкий А. А., Копкин М. Г., Александров А. Н.,** Химия и технология топлива, 1956, № 2, 60—68

Приводятся данные по устойчивости против окисления и тангенсу угла диэлектрич. потерь (tgδ) масел различного происхождения, фракций нафтеново-парафиновых (I) и ароматич. углеводородов, выделенных из масел адсорбционным методом, и смесей этих фракций; окисление проводилось как без металлов, так и в присутствии Pb, Fe и Cu. Показано, что с повышением глубины очистки tgδ масел уменьшается. Наименьшим tgδ обладают I, свободные от ароматич. углеводородов и смол, но они менее стабильны против окисления; в процессе окисления tgδ I увеличивается сравнительно мало. Добавление к I ароматич. углеводородов, выделенных из тех же масел, повышает их хим. стабильность, но ухудшает диэлектрич. свойства. Наибольшей электрич. стабильностью обладают I высоковязких остаточных масел. Присутствие металлов ухудшает хим. и электрич. стабильность масел и фракций. У высоковязких I tgδ при окислении даже в присутствии металов повышается значительно меньше, чем у других фракций и масел. Р. Липштейн

52257. **Синтетические и минеральные трансформаторные масла. Васлен** (Les diélectriques de synthèse concurrencent-ils les huiles minérales pour transformateurs. Vasselin M.), Ingrs et techniciens, 1955, № 82, 47, 49 (франц.)

Сопоставляются свойства, преимущества и недостатки синтетич. и минер. трансформаторных масел. В. Щекин

52258. **Кислотность трансформаторных масел. Рао** (Acidity in transformer oil. Rao T. S.), Power Engr, 1956, 6, № 1, 13—23 (англ.)

Приводятся основные требования и технич. условия разных стран на трансформаторные масла. Установлена допустимая кислотность масла 0,5 *мг* КОН. Разрешается использовать масла с кислотностью до 1 *мг* КОН при периодич. их фильтрации. При кислотности выше 1 *мг* КОН масло должно быть слито из трансформатора. К-ты, образующиеся при старении масел, воздействуют на изоляцию и медь катушек. Этот процесс ускоряется при наличии влаги, поэтому следует удалять как нерастворенную, так и растворенную влагу. Описаны способы регенерации масел: натронной известью, тринатрийфосфатом и адсорбентами — фуллеровой землей и активированной окисью алюминия. Последняя может быть использована для непрерывной очистки масла непосредственно в трансформаторе. Из ингибиторов окисления находят промышленное применение для трансформаторных масел: дитретичный -бутилпаракрезол (I), диметил-6-третичный бутилфенол, N-фенил-β-нафтиламин и дисалицилэтилендиамин. Эти присадки добавляют к свежим маслам в конц-ии 0,3—0,5%. В регенерированные масла присадку I добавляют в кол-ве 3—10% (США). Р. Липштейн

52259. **Испытание изоляционных масел на сопротивляемость пробивному напряжению. Стиннетт** (The resistivity test for insulating oil. Stannett A. W.), Electr. Times, 1956, 129, № 3349, 43—45 (англ.)

Кратко рассмотрены опубликованные данные по оценке изолирующей способности трансформаторных масел (ТМ) как характеристики их поведения в условиях эксплуатации. Разобраны причины старения ТМ: влияние кислотности, загрязнение смолистыми в-вами и водой. Графически показана воспроизводимость метода оценки ТМ для трех сортов масел. З. Векслер

52260. **Изучение граничной смазки типичными фторированными эфирами. Бауэрс, Коттингтон, Томас, Зисман** (Boundary lubrication studies of typical fluoroesters. Bowers R. C., Cottington R. L., Thomas T. M., Zisman W. A.), Lubricat. Engng. 1956, 12, № 4, 245—253 (англ.)

Исследовали гранично-смазывающие и противоизносные свойства нескольких частично-фторированных эфиров главным образом ди (1Н, 1Н, 5Н-октафторпентил) глютарата и ди (1Н, 1Н, 7Н-додекафторгептил) 3-метилглютарата. Для сравнения в тех же условиях исследовали и нефторированный эфир — ди(2-этилгексил) себацинат. Исследования производили на аппарате прерывистого скольжения Боудена-Лебена и на четырехшариковом аппарате при т-рах 25—185°; в качестве поверхностей трения взяты твердая сталь по мягкой стали, по твердой стали, по бронзе и бронза по мягкой стали. Коэф. трения фторированных соединений мало отличались между собой и от коэф. трения нефторированного диэфира. Износ на четырехшариковом аппарате был почти всегда ниже для фторированных диэфиров, особенно при повышенных т-рах, чем для нефторированного. Трение у диэфиров обоих типов всегда заметно снижалось при добавке 1% стеариновой к-ты, однако на износе это не всегда отражалось благоприятно. Добавка трикрезилфосфата (1—2%) для обоих типов диэфиров давала значительное снижение износа. С повышением т-ры до 185° трение и износ заметно возрастают для обоих типов диэфиров, однако фторированный диэфир с добавкой трикрезилфосфата показал одинаковый износ при 60, 130 и 205°. Испытание на четырехшариковом аппарате того же диэфира с разным содержанием трикрезилфосфата показало, что износ снижается до минимума уже при 0,14% трикрезилфосфата. Хорошие смазочные свойства фтороэфиров в граничных условиях и их отличная приемистость к противоизносным присадкам делают целесообразным применение фтороэфиров для получения масел и смазок работоспособных в условиях высоких т-р. А. Равикович

52261. **К вопросу о синерезисе в консистентных смазках. Сообщение I. Механизм и кинетика синерезиса. Мартынов В. М.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 6, 61—67

Для кинетики синерезиса (С) гелей и, в частности консистентных смазок, предложено ур-ние, ранее эмпирически подобранное Фаррингтоном и Гумфреем и характеризующее кинетику отпрессовывания масла из смазки на приборе Гершеля. Исследование гелей, полученных путем загущения масла МВП стеаратом Li (10%), показало вполне удовлетворительное совпаде-

ние высчисленных значений С с фактически найденными. Установлено, что начальная скорость С находится в прямой зависимости от уд. поверхности геля. Выделяющееся при С масло частично задерживается на поверхности геля в виде тонкого нестекающего слоя, толщина которого в опытах с маслом МВП при т-ре 18—20° составляла ~8 μ. Е. Иглицина

52262. **Гидравлические жидкости для высоких температур. Уэрринг** (High temperature hydraulic fluids. Warring R. H.), Hydraul. Power Transmiss., 1956, **2**, № 23, 683—686 (англ.)

Характеризуется значение отдельных показателей качества гидравлич. жидкостей, предназначенных для работы в условиях высоких т-р (200—300°), и приводятся основные технич. данные для авиационных гидравлич. жидкостей, в основном на силиконовой основе. Б. Энглин

52263. **Химические препараты для автомобилей. Кларк** (Automotive chemical specialties. Clark John M.), Soap and Chem. Specialties, 1956, **32**, № 10, 145—147, 173 (англ.)

Излагаются технич. требования по улучшению качества и разработке тормозных жидкостей, охлаждающих жидкостей — антифризов, защитных покрытий и других препаратов для автомобилей А. Равикович

52264. **Методические указания для производства некоторых расчетов при обработке результатов анализов химического состава природных газов. Ростовцев Н. Н., Панова В. Г.**, Материалы Всес. н.-и. геол. ин-та, 1956, вып. 18, 155—168

По упругости и составу газов, содержащихся в подземных водах, находящихся вблизи нефтяных или газовых залежей, а также по солевому и бактериологич. составу подземных вод можно оценить перспективы нефтегазоносности какого-либо района. Разность упругостей газов, растворенных в подземных водах в различных точках, показывает направление диффузионного потока газа и указывает местонахождение нефтяной или газовой залежи. В статье описана методика некоторых расчетов, проводимых при обработке результатов анализов хим. состава спонтанных газов, а также газов, растворенных в водах глубинных зон, зон аэрации и в водах, содержащих при выходе на поверхность растворенный и частично выделившийся из р-ра спонтанный газ. Н. Лапидес

52265. **Методы структурного анализа минеральных масел. Джирелли, Фратта** (Metodi di analisi strutturale degli oli minerali. Girelli A., Fratta C. A.), Riv. combust., 1956, **10**, № 9, 625—643 (итал.)

Описываются методика структурного анализа с применением ультразвука, определение степени разветвленности углеводородных цепей и попытки усовершенствования методов анализа масел. Начало см. РЖХим, 1957, 42243. В. Щекин

52266. **Спектрографическое определение следов элементов в смазочных маслах тангенциальным методом. Окада, Накаи, Кодзума** (正切法(仮稱)による油中微量元素の分光定量について.岡田富男, 中井重夫, 上妻常英), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 9, 661—664 (японск.)

52267. **Зависимость между конструкцией лампы и точкой образования копоти. Раковский, Хант** (Variables in lamp design that affect smoke point. Rakowsky Frederick W., Hunt Russell A., Jr), Analyt. Chem., 1956, **28**, № 10, 1583—1586 (англ.)

Изучена зависимость между физ. характеристиками фитильной лампы и точкой образования копоти (ТК) (высота некоптящего пламени, которая может быть достигнута в испытательной лампе), являющейся важной характеристикой нефтяных дистиллатов. Установлено, что диаметр фитиля, диаметр лампового стекла и его высота и относительная высота воздушной сетки и фитиля влияют на ТК. Сконструирована лампа нового типа; в ней фитиль (из фетра) помещается в трубке диам. 8,0 *мм*; диаметр лампового стекла 2,2 *см*, высота его 20 *см*. Воздушная сетка (20 меш.) изготовлена из нержавеющей стали; высота ее 2,86 *см*, высота направляющей у фитиля 2,5 *см*. Т. Леви

52268. **Температура размягчения битуминозных материалов по «пэн-тест» (PSP). Дэдмен** (The pen softening point test (for bituminous materials). Deadmen A. L.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 2, 64—66 (англ.)

Определение т-ры размягчения по методу «пэн-тест» применимо для самых разнообразных битуминозных материалов и дает представление об их чувствительности к т-ре. Испытание проводится на простом приборе, основной частью которого является стандартная игла для пенетрометра, смонтированная в направляющих таким образом, что может свободно в них скользить, но может быть и закреплена. На иглу действует нагрузка в 50 ±0,05 *г*. Движение иглы отмечается стрелкой на спец. дуговидной шкале, градуированной таким образом, что расстояние между ее двумя крайними отметками соответствует опусканию иглы пенетрометра на 2 *мм*. Испытуемый материал наливают в формочку без дна, высотой 6,35 *мм* и диаметром в верхней части 7,93 *мм*; формочку неподвижно закрепляют в подставке, в самом центре под иглой, и все нагревают в бане, которая может содержать спирт, глицерин или воду в зависимости от необходимой т-ры. Баня представляет собою литровый стакан, в который наливают 500 *мл* соответствующей жидкости. Начальную т-ру берут на 25° ниже ожидаемого результата опыта. Для низких т-р следует брать технич. спирт и охлаждать его добавлением небольших кусков твердой углекислоты. Иглу устанавливают на поверхности образца, а шкалу таким образом, чтобы стрелка показывала нуль. Затем иглу освобождают, а т-ру бани поднимают со скоростью 2° в мин. при непрерывном помешивании. Когда конец стрелки достигнет второй отметки шкалы, записывают т-ру, которая и является т-рой размягчения по методу «пэн-тест» (PSP). Приведены результаты испытания по этому методу различных битумов, пеков и смол, в сравнении с данными испытания тех же материалов на т-ру размягчения по методу «Кольцо и Шар», глубину проникания (100 *г*, 5 сек., 25°), т-ру эквивалентной вязкости, а также индекс пенетрации. Преимуществом метода являются быстрота и простота в выполнении при небольшом кол-ве испытуемого материала и точности параллельных опытов ± 1°. Метод применим как для самых твердых пеков и битумов, так и для маловязких смол. Однако для маловязких материалов возможно ограничение в тех случаях, когда понижение т-ры вызывает выпадение кристаллич. в-в или восков. А. Кузьмина

52269 П. **Обработка углеводородов в псевдоожиженном слое. Мерффи, Тайсон, Мартин, Кемпбелл** (Treating hydrocarbon fluids. Murphree Eger V., Tyson Charles W., Martin Homer Z., Campbell Donald L.) [Standard Oil Development Co.]. Канад. пат. 506338, 5.10.54

Каталитический реформинг углеводородов, входящих в состав бензина и имеющих сравнительно низкое октановое число, заключается в контактировании сырья с пылевидным псевдоожиженным катализатором в удлиненной зоне р-ции (ЗР). Давление в ЗР должно быть достаточным, чтобы преодолеть сопротивление потока системы. В зону смешения подают катализатор и пары подогретых углеводородов. Катализатор, суспендиро-

ванный в парах углеводородов, проходит через ЗР, имеющую сравнительно низкое сопротивление потоку, где достигается желаемая глубина реформинга. Затем катализатор отделяют от продуктов конверсии, регенерируют и возвращают в колонну. При регенерации катализатор в псевдоожиженном состоянии продувают воздухом. В зоне регенерации имеется сравнительно низкое сопротивление потоку. Зона регенерации имеет сравнительно большой диаметр, так чтобы газы регенерации проходили ее с бо́льшими скоростями, чем частицы катализатора. Зоны р-ции и регенерации находятся под общим давл. 3,5—35 *am*. Ю. Коган

52270 П. Реактор и способ конверсии углеводородов с псевдоожиженным катализатором. Скуайрс (Fluidized solids reactor and process in the conversion of hydrocarbons. Squires Walter, Jr) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2706704, 19.04.55

Реактор представляет вертикальный удлиненный сосуд, имеющий внутри циклонный сепаратор, прикрепленный к верхней части реактора. При работе такого реактора в его верхней части образуется застойная зона (ЗЗ), в которой накапливается кокс. Согласно изобретению, ЗЗ для предотвращения образования в ней отложений отделяется от остальной части реактора сплошной перегородкой, прикрепленной к стенкам реактора и имеющей небольшой просвет у стенок циклона, обеспечивающий только ограниченный проход газов. Во время работы реагирующие пары и частицы катализатора вводятся в реактор снизу. Скорость потока паров подбирается такой, чтобы поддерживать частицы катализатора в псевдоожиженном состоянии. Сверху указанной перегородки непрерывно вводится инертный газ под давлением, достаточным для преграждения прохода продуктов р-ции и частиц катализатора через указанный просвет в ЗЗ. А. Равикович

52271 П. Способ получения бензина из нефтяных фракций или остатков (Process for the recovery of benzine from petroleum oils or crude residues) [Badische Anilin & Soda-Fabrik A-G.]. Англ. пат. 719543 1.12.54 [Fuel. Abstrs, 1955, **17**, № 4, 65 (англ.)]

Для получения бензина или нефтяных фракций или остатков, содержащих $\leqslant 2\%$ асфальтовых в-в и $\geqslant 12\%$ H, сырье подвергают каталитич. деструктивной гидрогенизации, пропуская при 400—550° и давл. >200 *атм* (предпочтительно при 300—800 *атм*) со скоростью 0,2—1,5 *кг* сырья на 1 *л* катализатора (К) в час через неподвижный слой. Последний состоит из естественных или синтетич. силикатов, SiO_2 или Al_2O_3 с добавкой малых кол-в соединений Mo и (или) W, предпочтительно с добавкой еще меньших кол-в соединений Cr, Ni, Co или Fe. Соотношение т-ры, давления и скорости сырья для данного К подбирается так, чтобы продукты однократного пропускания содержали <6 вес. % газов и $\geqslant 35$ вес. % и $\leqslant 65$ вес. % бензина. Вышекипящие продукты подвергают рециркуляции. Более 80 вес. %, предпочтительно >85 вес. % сырья должны превратиться в бензин и >90 вес. % в бензин + легко сжижаемые газообразные углеводороды. Е. Покровская

52272 П. Способ производства нафталина. Андерсон, Гофман (Procédé de production du naphtaléne. Anderson James A., Jr, Hoffmann Edward J.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1108981, 19.01.56

Способ получения нафталина из углеводородных фракций, содержащих тетралин, путем дегидрогенизации — деалкилирования их, осуществляемой обработкой в реакционной зоне, не содержащей активного катализатора при 650—760°, под давл. 28—70 *атм*, продолжительности от 2 до 120 сек. водородом в кол-ве 71—178 $м^3$ (при 0° и 760 *мм*) на 100 *л* фракции. В исходной фракции могут содержаться алкильные боковые цепи с 1—4 атомами C. С. Гордон

52573 П. Экстрактивная кристаллизация с мочевиной и тиомочевиной. Феттерли (Extractive crystallization with urea und thiourea. Fetterly Lloyd C.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 505855, 14.09.54

Для поддержания pH водн. р-ра мочевины на уровне $<9{,}5$ при контактировании этого р-ра с нормальными углеводородами, в частности с нефтяным смазочным маслом, содержащим значительное кол-во нормальных углеводородов, а также для поддержания на указанном уровне pH водн. р-ра тиомочевины при контактировании с нафтеновыми или разветвленными углеводородами с целью получения соответствующих кристаллич. молекулярных комплексов указанных углеводородов с мочевиной и тиомочевиной, предлагается добавлять к реакционной смеси соответствующее кол-во к-ты, в частности жирной, напр. CH_3COOH. Я. Кантор

52274 П. Способ выделения углеводородов с разветвленными цепями из смесей их с углеводородами нормального строения и циклическими углеводородами. Блок, Гейзер (Separation of branched chain hydrocarbon from mixtures containing cyclic and straight chain components. Bloch Herman S., Geiser Edward M.) [Universal Oil Products Co.]. Пат. США 2698870, 4.01.55

Алифатич. углеводороды (У) с разветвленной цепью выделяют из жидкой смеси их по крайней мере с одним У с прямой цепью или циклич. углеводородом пропусканием через слой пористых твердых частиц продукта, полученного конденсацией алифатич. альдегида с мочевиной, тиомочевиной, или их N-моноалкил, или алкенилзамещенными, при т-ре от —15° до 50° и давлении, достаточном для поддержания углеводородов в жидком состоянии. Толщина слоя и скорость введения смеси должны быть достаточными для эффективной избирательной адсорбции основной части У. Благодаря этому У удерживают и выделяют из смеси, после чего удаляют непоглощенную часть углеводородов из слоя, прекращают дальнейшее пропускание смеси и выделяют адсорбированные У из слоя. В. Уфимцев

52275 П. Способ получения парафина из нефтяного гача. Мор (Verfahren zur Paraffingewinnung aus Mineralölgatsch. Mohr Conrad) [Heinrich Rätzel]. Пат. ГДР 3692, 23.08.54

Нефтяной гач смешивают с вспомогательным материалом, обладающим способностью впитывать масло (напр., древесными опилками), после чего смесь прессуют для отделения жидкого масла. В отличие от способа, описанного в пат. 2260 (РЖХим, 1954, 45476), для отделения жидкой фазы применяют давл. 100—1000 *ати*, вместо 30 *ати*. Повышенное давление не только увеличивает скорость процесса, но и улучшает выход парафина. Давление выбирается тем выше, чем выше соотношение парафина к маслу в гаче. Отпрессованный материал рекомендуется повторно прессовать при более высоком давлении, чем при первом прессовании. Материал перед повторным прессованием нужно разрыхлять или размельчать. Парафин из лепешки извлекают отгонкой или р-рителями. И. Шебло

52276 П. Способ получения стабильных водных дисперсий битумов, пеков, смол или других твердых углеводородов. Кронхольц (Verfahren zur Herstellung von hochstabilen, wässerigen Dispersionen aus Bitumen, Pechen, Teeren oder anderen festen Kohlenwasserstoffen. Kronholz Hans) [Deutsche Supraton G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 946653, 2.08.56

Для получения стойких дисперсий применяют в качестве эмульгаторов твердые материалы, богатые гуминовыми к-тами, напр. торф-сырец, особенно черный торф и торфяную воду, причем эмульгируемые углево-

дороды пропускают непрерывным потоком через аппарат особой конструкции, имеющий один или несколько многокамерных ступенчатых дросселей. Частота перемены давления составляет ~200 000 *гц*, предпочтительно в области верхнего предела слышимости. Н. Г.

52277 П. Битуминозные дорожно-строительные материалы (Bituminous road surfacing materials) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 714153, 25.08.54

Степень твердения битуминозного связующего для укатанного горячего асфальта увеличивается при добавлении материала, содержащего ⩾1 фенольных компонентов, в кол-ве 4 ч. на 100 ч. связующего. В смеси может присутствовать твердый битум или пек. Фенольные компоненты и пек могут быть совмещены, напр., при использовании пека низкотемпературного или среднетемпературного каменноугольного дегтя или концентрата, полученного при нейтр-ции водно-щел. вытяжки среднетемпературного каменноугольного дегтя. А. Кузьмина

52278 П. Производство сажи. Хеллер (Carbon black manufacture. Heller George L.) [Columbian Carbon Co.]. Канад. пат. 514817, 19.07.55

Предложен способ получения сажи неполным горением углеводородов (У), которые в газообразной форме вводятся в нижнюю часть нагретой печи в форме множества отдельных восходящих потоков диам. 2,5—25 *мм*; удлиненные форсунки для их ввода равномерно распределены по поперечному сечению печи и находятся друг от друга на расстоянии 3,4—8,25 диаметров этих потоков; воздух вводится со скоростью ⩽1 *м/сек* (не турбулентным потоком) в кол-ве, достаточном для сжигания только части У; начальная скорость У не менее чем в 12 раз превышает скорость потоков воздуха. Во время движения в нижней части печи У и воздух нагреваются без контакта друг с другом до т-ры 760—1300% после чего контактируются и происходит неполное сжигание У с образованием сажевых частиц. Газы с суспендированной в них сажей выводятся затем из камеры печи для охлаждения и выделения сажевых частиц. Время нагрева У без контакта с воздухом регулируется, так, чтобы происходил частичный пиролиз без выделения углерода. Приведена схема печи. В. Кельцев

52279 П. Производство сажи. Экхолм, Хеллер (Manufacture of carbon black. Ekholm Wesley C., Heller George L.) [Columbian Carbon Co.]. Канад. пат. 513679, 14.06.55

Предложен способ получения печной сажи разложением углеводородов (У), отличающийся тем, что У вдуваются в турбулентный поток горячих дымовых газов, проходящих через узкую пустую реакционную камеру прямоугольного сечения шириной ⩽450 *мм* (300—350 *мм*). В качестве У может быть взят природный газ, обогащенный ароматич. У с концом кипения ⩽380° в кол-ве 70—270 *см*³ на 1 *м*³ природного газа или с доведением его теплотворности до 10 700—12 500 *ккал/м*³. У вдуваются мелкими струями диам. 6—19 *мм* через форсунки, размещенные в обоих боковых стенках камеры; струи, направленные друг против друга, пересекают ширину камеры. Отношение весовых скоростей У и дымовых газов должно быть от 3 : 1 до 10 : 1. Дана схема печи. В. Кельцев

52280 П. Производство ацетилена. Билс (Production of acetylene. Bills John L.) [Union Oil Co. of California]. Пат. США 2741648, 10.04.56

Предложен непрерывный способ получения ацетилена пиролизом углеводородов (У), заключающийся в пропуске У прямотоком с нагретыми твердыми частицами (ТЧ) в кол-ве 3,2—160 *кг* на 1 *м*³ исходных У; нагрев У при этом до т-ры 980—1650° протекает за 0,001—0,5 сек. Смесь ТЧ и газов далее выводится снизу реакционной зоны в разделительную зону, в которой газы проходят через плотный опускающийся слой вводимых сюда дополнительно холодных ТЧ, отделяются от ТЧ, быстро охлаждаясь до т-ры <760°; затем ацетилен выделяется из охлажд. газов. Нагретые ТЧ могут иметь одинаковый или меньший средний диаметр, чем холодные ТЧ, напр. соответственно 10—100 и 4—20 меш. ТЧ из верхнего бункера проходят в нагревательную зону, оттуда в реакционную зону и затем в разделительную зону; часть ТЧ из верхнего бункера отдельным потоком направляется непосредственно в разделительную зону; из разделительной зоны ТЧ поднимаются подъемником в верхний бункер. Приведена схема. В. Кельцев

52281 П. Топливо для жидкостных ракетных двигателей. Ханнум (Self-sufficient fuel. Hannum John A.), [Borg — Warner Corp.]. Канад. пат. 510912, 15.03.55

Композиции жидкого топлива, содержащие: 1) тетранитрометан или гексанитроэтан, как окислители, а в качестве топлива — жидкий нитропарафин; последний содержит ⩽1-ой нитрогруппы на каждый атом С; 2) тетранитрометан в кол-ве 10—65 вес. % и остальное кол-во динитроэтана (топливо); 3) тетранитрометан в кол-ве 5—60 вес. % и остальное кол-во тринитропропана; 4) высококачественное ракетное топливо, содержащее различные алифатич. нитропарафины, из которых хотя бы один является окислителем—тетранитрометаном или гексанитроэтаном и хотя бы один является топливом — соединением, имеющим ⩽1-ой нитрогруппы на атом С парафиновой цепи. И. Рожков

52282 П. Бензин с присадкой. Масса, Расселл III. (Gasoline type fuel composition. Massa Victor F., Russell Barrett B. III rd) [Esso Research and Engng Co.]. Пат. США 2739049, 20.03.56

Предложена присадка к моторному топливу, снижающая нагарообразование в двигателях внутреннего сгорания. Это достигается путем добавления алкоголята алюминия, разлагающегося в зоне сгорания с образованием окиси Al, которая выделяется вместе с углеродистыми и свинцовистыми отложениями и способствует выпадению нагара в виде хлопьев, уносимых с выхлопными газами. К бензину, содержащему алкилсвинцовый антидетонатор, прибавляют 0,01—00,1 % алкоголята алюминия, имеющего 3—10 (3—5) атомов С, в качестве алкоголята применяется изопропилат алюминия. Для растворения последнего прибавляют также 0,001—0,01% пептизатора, это может быть Na-соль нефтяных сульфокислот, либо алкилфенолсульфид щел. металла. С. Розеноер

52283 П. Выделение этанола из продукта синтеза углеводородов. Уивер (Recovery of pure ethanol from hydrocarbon synthesis product. Weaver Joe C., Jr) [Stanolind Oil and Gas Co.]. Пат. США 2715604, 16.08.55

Патентуется способ выделения этанола, пригодного для применения в качестве моторного топлива, из водн. фракции (ВФ), получаемой в синтезах углеводородов из CO и H_2 в присутствии псевдоожиженного Fe-катализатора. ВФ с т. кип. 48—102°, содержащая масляный альдегид, этанол, метилэтилкетон и метанол, вводится в промежуточной точке в перегонную колонну, имеющую зоны отгонки и ректификации; из точки перегонной колонны, расположенной в промежутке, примерно на 10 тарелок выше и на 15 тарелок ниже упомянутого ввода, отбирается ~10% ВФ, а возвратная жидкость вводится в зону ректификации выше точки отбора. Т-ра возвратной жидкости 62—65°. В нижней части отбирают фракцию, содержащую этанол, в основном, свободный от метанола. Г. Марголина

52284 П. Каталитическое гидрирование окиси углерода (Procédé d'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone) [Rheinpreussen A.-G. für Bergbau und Chemie]. Франц. пат. 1108326, 11.01.56

В процессе каталитич. гидрогенизации CO парами воды предварительное восстановление катализатора производится при атмосферном давлении промышленными газами, содержащими CO, и богатыми инертными газами, напр. генераторными или колошниковыми. Пример: Щел. катализатор состава 100 Fe, 0,5 Cu, 2 K_2CO_3, 100 кизельгура, полученный путем осаждения обычным способом (как р-ра нитрата Na_2CO_3), подвергают предварительной обработке колошниковыми газами в течение 24 час. при 270°, атмосферном давлении и объемной скорости 100, рассчитанной на CO колошниковых газов. Затем производят обработку чистой CO в тех же условиях. Е. Покровская

52285 П. Производство углеводородов и кислородсодержащих соединений. Хесс, Арнолд, Сенсел (Production of hydrocarbons and oxygenated compounds. Hess Howard, V., Arnold George B., Sensel Eugene E.) [Texaco Development Corp.]. Канад. пат. 512131, 19.04.55

Предлагается усовершенствование процесса каталитич. конверсии CO и H_2. Смесь образующихся жидких углеводородов, воды и кислородных органич. соединений, содержащих алифатич. спирты $C_2 - C_{20}$, разделяется на углеводородную и водн. фазы при т-ре $>95°$ (95—150°), под давлением выше атмосферного ($\geqslant 7$ *ат*), достаточном для поддержания обеих фаз в жидком состоянии (напр., 10—20 *ат*). В углеводородной фазе концентрируются все растворимые в воде спирты C_3 и выше, а также значительная часть спиртов C_2; спирты выделяют отдельно из обеих фаз. Приводится схема установки. М. Щекина

52286 П. Окислы металлов группы VA в сочетании с алюмогидридами щелочных металлов как катализаторы полимеризации олефинов. Филд, Феллер (Group V a metal oxide and alkali metal aluminum hydride catalyst for olefin polymerization. Field Edmund, Feller Morris) [Standard Oil Co.]. Пат. США. 2727024, 13.12.55

Способ произ-ва полимерных углеводородов с мол. в. $\geqslant 300$ состоит в том, что газообразные олефины (этилен, пропилен или их смеси) контактируют при 130 — 325° с катализатором, состоящим из алюмогидрида щел. металла и окисла металла группы VA периодич. системы. Б. Киселев

52287 П. Способ очистки продуктов гидрирования окиси углерода. Бюхнер, Мейс (Verfahren zur Reinigung von Kohlenoxydhydrierungsprodukten. Büchner Karl, Meis Josef) [Ruhrchemie A.-G.]. Пат. ФРГ 922884, 27.01.55

Продукты гидрирования CO очищают р-рами едких щелочей, предварительно обработанных сульфидами щел. металлов, преимущественно Na_2S (кристаллич.); обработку проводят длительное время при $\sim 20°$ путем смешения р-ра щелочи с Na_2S, применяемым в кол-ве эквивалентном кол-ву присутствующего в щелочи хлората щел. металла. 1000 *л* 40%-ного водн. NaOH, уд. в. 1,4300, содержащего 572 *г* NaOH и ~ 14 *г* $NaClO_3$ в 1 *л*, энергично смешивают при 20—25° с 35 *г* кристаллич. Na_2S (конц-ия 30—32% Na_2S); при этом Na_2S быстро растворяется и $NaClO_3$ удаляется настолько полно, что он уже не оказывает вредного влияния на олефины при последующей обработке продуктов гидрирования CO. В. Уфимцев

52288 П. Стабилизированные смеси, содержащие гидрированные хинолины с ингибиторами окисления. Джонс, Смит (Stabilized compositions containing hydrogenated quinolines with oxidation inhibitors. Jones Allen R., Smith John O., Jr) [Standard Oil Development Co.]. Канад, пат. 510216, 15.02.55

Для стабилизации нестойких к окислению углеводородных смесей предлагается композиция, состоящая из гидрированных хинолина или хинальдина (тетра-дека-) и ингибитора окисления: N-*н*-бутилпарааминофенола, в весовом соотношении между собой от 0,1 до 10. Предлагаемая композиция может содержать помимо упомянутых компонентов, N-N′-дивторичный бутилпарафенилендиамин и 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол; все ингибиторы берутся в тех же соотношениях. Такая смесь предлагается и для стабилизации бензинов. Последние могут быть стабилизированы смесью из тетрагидрохинальдина и N-*н*-бутилпарааминофенола. Кол-во входящих в композиции компонентов составляет в сумме 0,0016—0,80 *г/л*. Н. Щеголев

52289 П. Компаундированное смазочное масло. Гриффин, Ван-Эсс (Compounded lubricating oil. Griffin John R., Van Ess Paul R.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 523786, 10.04.56

Смазочное масло с низкой зольностью для термич. напряженных двигателей внутреннего сгорания, содержащее 0,04—0,25% (на сульфатную золу) смешивающейся с маслом металлич. соли продукта конденсации альдегида с ароматич. оксисоединением, в частности, с маслорастворимым алкилфенолом, и 0,1—0,5 вес. % маслорастворимого, сравнительно стабильного ароматич. амина в качестве антиокислителя. При использовании предлагаемого масла в качестве авиационного берется антиокислитель, содержащий конденсированные ароматич. кольца, практически свободный от S и металлич. радикалов; рекомендуется также дополнительно вводить Ca-соль маслорастворимой нефтяной сульфокислоты в качестве моющей присадки. Э. Левина

52290 П. Смазочное масло с ингибитором коррозии (Corrosion inhibited lubricant) [Atlas Powder Co.]. Австрал. пат. 162526, 5.05.55

Композиция состоит в основном из минер. смазочного масла и небольшого кол-ва — до 10 вес. % сложного эфира, полученного из высшей жирной к-ты и полиоксиалкиленового эфира гексита. Р. Липштейн

52291 П. Смазочные композиции (Lubricating oil composition) [Socony-Vacuum Oil Co., Inc.]. Англ. пат. 733 839, 20.07.55

Минеральные смазочные масла содержат в качестве детергентов комплексные соли одного или более металлов I и II группы и муравьиной к-ты с добавкой органич. сульфокислоты и одной или более карбоновой к-ты выше HCOOH. Такой комплекс, приготовленный в присутствии воды и минер. масла и затем дегидратированный, значительно лучше растворяется в масле, чем его компоненты. Сульфокислота рекомендуется предпочтительно из алкилбензола или алкилнафталина. Масло может содержать антиокислительную и другие присадки. Г. Марголина

52292 П. Загустители для масла (Oil thickeners) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 728684, 27.04.55

Композиция изоляционного масла представляет собой высокоочищ. минер. масло, содержащее следы примесей, загущенное до нужной вязкости полиинденом, поликумароном, полибензопирролом или политионафтеном. А. Жданов

52293 П. Улучшенные консистентные смазки. Спроул, Паттенден (Graisses lubrifiantes perfectionnees. Sproule Lorne W., Pattenden Warren C.) [Standard Oil Development Co.]. Франц. пат. 1084375, 19.01.55 [Oléagineux, 1955, **10** № 4, 294 (франц.)]

Смазки загущаются смесью из 60% Ca- и 40% Li-

мыл оксикислот C_{12} — C_{14}, предпочтительно 12-оксистеариновой к-ты. Е. Покровская

52294 П. Смазочные композиции (Lubricating compositions) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 718365, 10.11.54 [Fuel Abstrs, 1955, 17, № 4, 75—76 (англ.)]

Консистентная смазка, представляющая собой загущенное смазочное масло, к которому добавлено небольшое кол-во антиокислителя: 1-алкил-1,1-[*n*, *n*'-ди (оксифенил)] этана, где алкил содержит 1—4 атома C; предпочтительно это группа CH_3. Н. Кельцев

52295 П. Консистентные смазки, загущенные сажей. Колфенбак, Вестердал (Lubricating greases thickened with carbon black. Kolfenbach John J., Vesterdal Hans G.) [Standard Oil Development Co.]. Пат. США 2696470, 7.12.54

К жидкой консистентной смазке, полученной загущением смазочного масла мылом (1—5 вес. % на смазку) щел., щел-зем. металла или Al и насыщ. жирных к-т с 12—22 атомами C, добавляется при т-ре образования мыла и перемешивании 4,5—15 вес. % (но больше, чем мыла) сажи, хорошо адсорбирующей масло. Смесь нагревают до т-ры, достаточной для поддержания мыла в жидком состоянии, подвергают механич. обработке для образования прочного мыльного слоя на саже. По охлаждении получают смазку устойчивой структуры. М. Щекина

52296 П. Эмульгаторы для минеральных масел. Грунов (Emulgiermittel für Mineralöle. Grunow Hubert) [Chemische Fabrik Grünau A.-G. Zweigniederlassung Tepha-Illertissen]. Пат. ФРГ 939589, 23.02.56

Предлагается в качестве эмульгаторов (Э) для минер. масел (М) применять растворимые в воде соли кислого эфира фталевой к-ты общей ф-лы $C_6H_4(COO)_2RMe$, где Me — щел. металл или группа NH_4, R — остаток (O) алифатич. спирта с $\geqslant 8$ атомами C в молекуле, или O алкилированного фенола, с одной или несколькими алифатич. боковыми цепями с >4 атомами C, или O многоатомного алифатич. спирта, одна из гидроксильных групп которого этерифицирована высшей жирной к-той (K). Э добавляется в кол-ве 1,5—40 вес. % от веса М. Э может представлять собой также продукты конденсации K с в-вами белкового характера типа полипептидов. Пример: 50%-ный водн. р-р Na-соли моноэфира фталевой к-ты и додецилфенола смешивается с 2—3 вес. ч. веретенного М. После добавления воды и соответствующего перемешивания, получается стабильная эмульсия. Указано на возможное применение Э в металлообрабатывающей и текстильной пром-сти. Н. Щеголев

52297 П. Растворимое смазочно-охлаждающее масло (Soluble cutting oil) [Standard Oil Development Co.]. Англ. пат. 722665, 26.01.55

Растворимый смазочный состав, применяющийся при резке металлов, состоит из минер. смазочного масла, содержащего небольшие кол-ва осерненного жирного масла, растворимого в масле металлнафтената и (или) металлич. соли нефтяной сульфокислоты и неполного сложного эфира жирной к-ты и сорбита или полиоксиэтиленового производного его, в котором радикал жирной к-ты содержит 12—22 атома C. Полиоксиэтиленовый радикал содержит 2—20 оксиэтиленовых групп. Из неполных сложных эфиров указываются моно-, ди- и триолеаты и стеараты сорбита и полиоксиэтилен-триолеаты и тристеараты сорбита. В спецификации указываются Na-нафтенат и нефтяные Na- или Ca-сульфонаты. Осерненное жирное масло может содержать 6—20 вес. % S и осерненного спермацетового масла. Упоминаются также такие ингредиенты, как чистое масло и спирты такие, как изопропиловый и этиленгликоль; допускается присутствие небольших кол-в воды и свободной к-ты. Г. Марголина

См. также: Общие вопросы: 53422; анализ нефти и нефтепродуктов 51657. Применение нефтепродуктов 52030, 52304. Нефтеперегонное оборудование 53503, 53504. Перегонка нефти 53496. Анализ сырой нефти 51657. Селективная экстракция углеводородов 50746. Катализатор реформинга 51792. Конструкц. материалы для установок реформинга 53436. Расчеты по перегонке нефти 53496. Очистка сточных вод 52113, 52114, 52119, 52120. Техн. безопасн. 53581

ПРОМЫШЛЕННЫЙ ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Редакторы *С.З.Тайц*, *Б. П. Фабричный*

52298. Новое в химической технологии. Фальк (Germany shifts to new technology. Falk Karl), Chem. Engng, 1955, 62, № 5, 182—186 (англ.)

Краткий обзор современного состояния пром-сти основного органич. синтеза в ФРГ. Е. Соколова

52299. Использование пропилена в промышленности основного органического синтеза. Попова Н. И., Тр. Вост.-Сиб. фил. АН СССР, 1956, вып. 4, 37—57

Обзор. Библ. 121 назв. И. Гонсалес

52300. Ацетилен в современной химии. III. Современные способы получения производных ацетилена. Химия Реппе. Тиле (El acetileno en la química moderna III. Procedimentos modernos de fabricación de derivados del acetileno. La química de Reppe. Thiele Wolfgang E.), Ciencia, 1955, 15, № 9—10, 219—228 (исп.)

Популярная статья по химии ацетилена. Описаны способы получения его производных. См. РЖХим, 1955, 56360. И. Гонсáлес

52301. Синтезы алкинолов. V. Испытание непрерывного процесса на опытной установке. 3. Мурахаси, Тацуя, Акита, Хирусава, Като, Курокава, Мацумото, Миура, Футои, Нисикиори, Нисимура, Нисимура, Нисио, Обаяси, Отакэ, Цунэмицу, Ямагиси, Ионэмицу (アルキノール合成．第5報．連續合成法中間試験報告 3．村橋俊介，龍谷文吉，秋田一雄，蛭澤宥一，加藤力太郎，黒川眞雄，松本嘉之，三浦和夫，二井澈，錦織功，西村泉也，西村 旦，西尾明，大林一精，大竹健雄），常光要，山岸章夫，米沢英一). 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 11, 17—19 (японск.)

Приведены эксперим. данные, полученные при непрерывном синтезе алкинолов в ранее описанном аппарате (см. Мурахаси, Chem. Eng. Japan, 1952, 16, 35). Кислотность формальдегида (pH 2—8,8) не влияет на выход бутиндиола; выход пропаргилового спирта повышается при работе в кислой среде. Добавление CH_3OH к р-рителю для ацетилена не оказывает положительного влияния. Катализатор сохраняет активность по крайней мере 1 месяц при непрерывной работе. Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7536—7537. Katsuya Inouye

52302. Многоатомные спирты, их значение, свойства, получение и области применения. Эфиры сорбитана и его производных (Les polyols industriels. Importance économique—propriétés—préparation, applications. Les esters de sorbitol et de ses dérivés. G. A.), Rev. prod. chim., 1954, 57, № 1200, 133—140 (франц.)

Краткий обзор способов получения ангидросорбитов и сорбитанов. Приведены таблицы, характеризующие 9 препаратов, производимых в Швейцарии, и 16 препаратов, получаемых в США. Указаны коммерческие названия, области применения, хим. и физ. свойства ряда продуктов. См. РЖХим, 1956, 33536. Я. Кантор

52303. Получение цетилвинилового эфира. Комори, Нагасима, Синсуги (セチルビニルエーテルの製造について．小森三郎，長島隆行，新杉英)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 12, 932—934 (японск.)

Р-цию цетилового спирта (I) с C_2H_2 при 160—220° в присутствии катализатора (KOH или NaOH, 1—5% от веса I) изучали при времени р-ции до 3 час.; отмечали зависимость изменения йодного числа от кол-ва получаемого цетилвинилового эфира. Образование эфира завершается в течение 1 часа при 200° и энергичном размешивании в присутствии KOH (3% от веса I). Chem. Abstrs, 1956, 50, № 2, 779. Katsuya Inouye

52304. Получение альдегидов из нефти. Часть 3. Шервуд (Making aldehydes from petroleum. Part 3. Sherwood Peter W.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 3, 201—206 (англ.)

Рассмотрены промышленные схемы получения альдегидов гидратацией ацетилена, омылением винилметилового эфира, из побочных продуктов синтеза углеводородов по Фишеру — Тропшуи через этилидендиацетат с одновременным получением $(CH_3CO)_2O$. Часть 2 см. РЖХим, 1956, 72758. В. Щекин

52305. Производство и применение глиоксаля. Каллай (Glioxál gyártása és felhasználása. Kállay Ferenc), Magyar. kémik. lapja, 1953, 8, № 12, 351—354 (венг.)

52306. Щелочная плавка высших алифатических кетонов. III. Продукты, получаемые при щелочной плавке стеарона. Такэсита (脂肪族高級ケトンのアルカリ熔融反應．第3報．ステアロンのアルカリ熔融反應物について．竹下健次郎)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 1, 28—30 (японск.)

В продуктах р-ции стеарона ($C_{17}H_{35}COC_{17}H_{35}$) с NaOH, проводимой при 300—350°, установлено наличие стеариновой и пальмитиновой к-т. Chem. Abstrs, 1954, 48, № 13, 7545. K. Inouye

52307. Синтез гликолевой кислоты из окиси углерода и формальдегида под высоким давлением. Кодама, Такэдзаки, Окамото, Накагава, Юаса (一酸化炭素とホルムアルデヒドよりグリコール酸の合成に關する研究．兒玉信次郎，竹崎嘉眞，岡本暢也，中川國夫，湯淺幸雄)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 3, 201—205 (японск.)

Параформальдегид (I) и CO реагируют в присутствии H_2SO_4 в качающемся автоклаве при нагревании до 180° в течение 1 часа, а затем 4 часа при 180° и 900—950 *am*. Выход гликолевой к-ты (II) достигает максим. (64%) после 2 час. в случае 1,66 молей I на 1 *л* и 85% после 3 час. в случае 8,33 молей I на 1 *л*. Предполагается, что одновременно происходит р-ция Канниццаро по схеме: $2HCHO + H_2O \rightleftarrows CH_3OH + HCO_2H$. Исследовано влияние на выход II начальной конц-ии I, давления (100—1400 *am*), т-ры (150—190°) и конц-ии H_2SO_4. Наиболее подходящими условиями являются следующие: 1000 *am* 180—190°, 1—2 н. H_2SO_4 и небольшая конц-ия I; наилучший выход II (91,2%) был получен при проведении р-ции с 1,66 молями I на 1 *л* и 1 н. H_2SO_4 при 180° в течение 4 час. при конечном давл. 1360 ат. Chem Abstrs, 1956, 50, № 6, 4010. K. Inouye

52308. Получение виннокаменной кислоты электролизом винного камня. Тукасима, Ясукава (酒石の電解による酒石酸の製造，塚島寛，安川三郎)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec. 1953, 56, № 5, 317—319 (японск.)

52309. Получение янтарной кислоты и эфира на ее основе. Луткова В. И., Шмагина Н. Н., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 9, 1438—1439

Разработан метод получения $HOOC(CH_2)_2COOH$ (I) окислением тетрагидрофурана (II) (получен из фурфурола) 55%-ной HNO_3. При окислении II в I опробованы различные окислители: воздух с различными катализаторами (соли Mn, Cu, Fe), H_2O_2, конц. и 55%-ная HNO_3. В колбу с обратным холодильником помещают 209 *мл* 55%-ной HNO_3, перемешивая, добавляют 10—15 капель II (т. кип. 64—65°; d^{20} 0,888; n^{20} *D* 1,4060). При появлении окислов азота колбу охлаждают и одновременно добавляют к смеси 36 *г* II, следя за тем, чтобы т-ра не превышала 25—30°, после чего содержимое колбы перемешивают при 25—30° еще 3 часа и оставляют на несколько часов. Кристаллы отфильтровывают, получают 45 *г* I. К фильтрату добавляют конц. HNO_3 для доведения конц-ии HNO_3 до 55%, укрепленную к-ту используют повторно. Упариванием фильтрата можно получить еще 8 *г* I. Полученную I промывают 55%-ной HNO_3 и сушат в вакууме; т. пл. 183°, кислотное число 946, выход 90% (теор.) нитросоединений не содержит. На основе I и смеси спиртов, содержащих в среднем 12 атомов C, получают сложный эфир, являющийся пластификатором для полихлорвинила. В колбу с обратным холодильником, водоотделителем, мешалкой и термометром помещают 255 *г* I, 885 *г* смеси спиртов, 25 *г* n-$CH_3C_6H_4OSO_2H$ и 400 *мл* дихлорэтана. Перемешиваемую смесь нагревают до 85—95° и выдерживают при этой т-ре до полного отделения воды, после чего отгоняют дихлорэтан, а затем удаляют в вакууме избыточный спирт. Эфир промывают водой, 5%-ным р-ром Na_2CO_3, снова промывают водой, сушат Na_2SO_4 и перегоняют, т. кип. 225°/2 *мм*. Полученный эфир — слегка окрашенная нейтр. жидкость, d^{20} 0,9150; n^{20} *D* 1,4510; т-ра вспышки 205°; удельное объемное сопротивление $9{,}0 \cdot 10^{12}$ *ом. см*; коэф. омыления 246. И. Гонсáлес

52310. Рост значения малеинового ангидрида. Шервуд (Burgeoning maleic anhydride. Sherwood Peter W.), Petrol. Process., 1956, 11, № 11, 82—89 (англ.)

Обзор методов получения и применения малеинового ангидрида (I) в различных областях пром-сти. Подробно описано получение I частичным окислением C_6H_6, влияние на этот процесс строения катализатора, т-ры, объемной скорости на катализаторе, соотношения воздуха и C_6H_6 и т. д. Приведена схема выделения I с применением дибутилфталата в качестве поглотителя. Библ. 20 назв. Н. Лапидес

52311. Винилацетат. IX. Влияние добавления ацетата цинка к активному углю на синтез винилацетата. X. Ацетальдегид и кротоновый альдегид. Такигава (酢酸ビニルに關する研究．第9報 酢酸ビニル合成觸媒中の活性炭に對する酢酸亞鉛量について．第10報．酢酸ビニル合成におけるアセトアルデヒドおよびクロトンアルデヒドの副生について．瀧川敏)，工業化學雜誌，Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem., Sec., 1954, 58, № 6, 471—474; 474—477 (японск.)

IX. Степень адсорбции $(CH_3COO)_2Zn$ (I) активным углем, применяемым для синтеза винилацетата, пропорциональна кол-ву молей. I. Измерено поглощение C_2H_2 и CH_3COOH при 100—200° углем, вводимым с добавлением различных кол-в I (до 0,7 *г* на 1 *г* угля). Присутствие I на поверхности угля тормозит аномально активное поглощение C_2H_2, приводящее к внезапному повышению т-ры р-ции в начальной стадии синтеза и к сокращению срока службы катализатора.

X. В отходящих газах и в винилацетате определяли содержание CH_3CHO. Отходящие газы содержат 5—10% CH_3CHO. Обсуждаются возможности произ-ва кротонового альдегида, установлено каталитич. действие I на катализатор. В качестве побочного продукта должен образовываться винилметилкетон. Часть VIII см. РЖХим, 1957, 1169. Э. Тукачинская

52312. Свойства диалкильных эфиров алкенилянтарных кислот. **Мацуда, Ямаути, Яманоуэ** (アルケニルコハク酸ジアルキルエステルの性狀について. 松田住雄，山内健男，山之上謙市), 工業化學雜誌. Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 296—298 (японск.)

Додеценилянтарная к-та (I), тетрадеценилянтарная к-та (II) и гексадеценилянтарная к-та (III) были получены с 50—65%-ным выходом нагреванием малеинового ангидрида с соответствующими олефинами при 170—180° в течение 5—10 час. Диалкильные эфиры [алкил—CH_3, C_2H_5, C_3H_7, *изо*-C_3H_7, C_4H_9, *изо*-C_5H_{11}, $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2$, или *н*-C_8H_9] I, II и III [за исключением *изо*-C_5H_{11}-, C_4H_9CH $(C_2H_5)CH_2$- и *н*-октиловых эфиров I и III] были получены в присутствии *n*-$CH_3C_6H_4SO_3H$. Полученные додецениловые эфиры при гидрировании (1 *ата*, 70—80°) в присутствии скелетного Ni давали соответствующие додециловые эфиры. В таблице приведены показатели преломления, уд. веса, числа омыления и йодные числа этих эфиров. Изучены пластифицирующие свойства эфиров для сополимера поливинилхлорида с поливинилацетатом (95 : 5). Наилучшими пластификаторами оказались додецениловые эфиры. Для изучения смазывающих свойств были измерены коэф. вязкости и т-ры текучести. Хорошими смазывающими свойствами обладают бутил-, *н*-октил- и тетрадеценилдодеценилсукцинаты и бутилгексадеценилсукцинат. Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 6, 4032.

K. Inouye

52313. О синтезе и применении высших алкиламинов. **Намба, Бэссё, Миядзаки** (アルキルアミン系カチオン活性劑に就いて. 難波義郎，別所史雄，宮崎裕), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc., Japan, 1954, **3**, № 1, 23—26 (японск.)

52314. О путях интенсификации сероуглеродного производства. **Фельдман Ю. А.** В сб. : Искусств. волокно. Вып. 10, М., 1955, 13—24

На интенсивность процесса получения CS_2 сжиганием угля (У) в токе газообразной S влияют: характер распределения т-ры в слое; величина реакционной поверхности У в слое и предельная для данного сорта У и т-ры р-ции уд. производительность (П) слоя по CS_2 (r_c); величина необходимой для этого оптимальной скорости подачи в зону р-ции и наличие катализирующих в-в в У. П процесса может быть увеличена повышением т-ры р-ции, кроме случая, когда скорость подачи S при заданной т-ре р-ции меньше величины, необходимой для использования реакционных возможностей данного слоя У, и когда характер распределения т-ры в слое связан с наличием больших градиентов, а т-ра определяется лишь в одной точке обогреваемого пространства. В первом случае П реакторов повышают усилением питания их S. Для второго случая приведены схема и кривая примерного распределения т-ры по высоте слоя У. Суммарную характеристику работы слоя получают интегрированием дифференциальной П элементарных слоев У по температурной кривой. Приведена изотерма, соответствующая производственной т-ре 900°, практически никогда не соблюдаемой по всей высоте слоя У. В р-ции получения CS_2 активно участвует слой У с т-рой 800°, слои, лежащие выше и ниже этого температурного уровня, CS_2 не образуют, поэтому для повышения П реторт необходим равномерный, достаточный и устойчивый их прогрев на возможно большей высоте. Величина реакционной поверхности r_c зависит от физич. структуры У и размеров его частиц. Установлено, что с уменьшением среднестатистич. размера частиц У в слое, величина r_c резко возрастает. Проведены опыты с различными гранулометрич. фракциями производственного У, обожженного при 900—1000°. В таблице приведены эксперим. данные, полученные на интегральном реакторе с толщиной слоя У 11, 15 и 18 *см* при т-рах прогрева слоя в электрич. печи в его нижней части 920 ± 20° и 980 ± 20°. С уменьшением размеров частиц У возрастает влияние повышения т-ры р-ции на r_c. В соответствии с размерами частиц У подбирают режим работы реактора и соотношение между высотой и диаметром слоя так, чтобы увеличение гидродинамич. сопротивления слоя току паров S не привело к выбросу У из реактора. Одним из условий увеличения r_c является создание малогабаритных реакторов для использования угольной мелочи. Рассмотрено значение скорости тока паров S для протекания слоевого процесса образования CS_2 при 800—1200°. Добавление некоторых солей щел. металлов к У в той же температурной области (при условии защиты стенок реакционных реторт от действия шлаков) также интенсифицирует процесс образования CS_2.

И. Гонсáлес

52315. О методе экспериментального изучения динамики слоевого процесса получения сероуглерода из углей и газообразной серы. **Фельдман Ю. А., Богданова-Березовская И. В.** В сб.: Искусств. волокно. Вып. 10, М., 1955, 99—107

Предложен метод изучения динамики слоевых процессов образования CS_2 из элементов, позволяющий изучать этот процесс с большей точностью. Метод состоит в проведении процесса со значительными кол-вами исходных в-в и сконденсированного продукта, измеряемых во времени объемным или весовым способом. Приведена схема лабор. установки. Рассмотрено использование дифференциального и интегрального реакторов и указаны случаи их применения. Предложена мера уд. производительности слоя твердого углеродистого материала в процессе образования CS_2 в виде величины r_c; дан способ ее определения. В таблице и графически представлена зависимость r_c, полученной на дифференциальном реакторе, от т-ры для древесного угля (размер частиц 2—3 *мм*).

И. Гонсáлес

52316. Интенсивный комбинированный метод подготовки древесного угля для производства сероуглерода. **Фельдман Ю. А., Зимина Л. Н., Аранович Б. С., Аграновский И. Н.** В сб. Искусств. волокно. Вып. 10, М., 1955, 67—81

Основным недостатком существующего способа сушки (С) древесного угля (У) является то, что летучие в-ва почти не удаляются из У; это приводит к выделению их в реакционных ретортах. Разработан режим С, не имеющий недостатков существующих способов, но сохраняющий их положительные стороны. Определены т-ры воспламенения ряда У при продувании горячего воздуха через квадратный слой У сечением 1 *дм*² и высотой 40 *см*. Установлено, что т-ра воспламенения зависит от т-ры выжига У. Найдено, что С без воспламенения в токе воздуха букового У ретортного обжига (350—400°) протекает при т-ре ⩽130°, а березового У кучного обжига (600—650°) примерно ⩽145°. Опыты по контактной сушке У горячим воздухом показали значительное ускорение сушки У. Время удаления влаги из У, по сравнению с С без непосредственного контакта с сушильным агентом (СА), сокращается в 3—5 и более раз, в зависимости от исходной влажности У, т-ры С и скорости прохождения СА. Приведены кривые динамики процесса удаления влаги из У при подаче СА в условиях контактной сушилки при С воздухом (130°) и смесью воздуха с N_2 при 165°, а также кривая зависимости т-ры воспламенения букового и березового У от содержания в газе O_2. Подтверждены преимущества контактного способа С, благодаря его интенсивности. Описана полупроизводственная установка, на которой

изучена комбинированная термоподготовка У с удалением летучих в-в. Основным условием при проведении термоподготовки У в контактных сушилках является соблюдение времени выжигания летучих в-в. Приведены результаты ряда опытов, а также результаты сушки У в сушильных ретортах с наружным обогревом и в опытной контактной сушилке. Качество У заметно улучшается и резко сокращается продолжительность С. Присутствие в сушильных газах большого кол-ва СО нежелательно, т. к. может образоваться взрывоопасная смесь. Разработанный метод термоподготовки У сокращает объемы сушильных отделений и металлоемкость конструкций. И. Гонсáлес

52317. О некоторых усовершенствованиях процесса конденсации сероуглерода и обработки шлама. Слепухин Б. И., Кверель Э. Л. В сб.: Искусств. волокно. Вып. 10, М., 1955, 40—53

При существующей системе конденсации CS_2 теряется 30—40% CS_2, содержащегося в образующемся шламе (Ш). Осуществлен ряд усовершенствований процесса. В целях предотвращения засорения газопроводов над конденсаторами установлены оросительные колонки (К) диам. 550 *мм*, высотой 900 *мм*, заполненные керамич. кольцами 50 × 50 *мм* и орошаемые холодной водой через распределитель с отверстиями диам. 3—5 *мм*. Размеры К зависят от расположения газоходов реторт и газопроводов системы. Установка К и увеличение диаметра газопроводов улучшают работу газовой системы и обеспечивают бесперебойный проход газов. Увеличение объема газовой системы смягчает колебания давления при загрузке реторт. Сконструирована и опробована на произ-ве установка для отделения Ш перед конденсацией CS_2, работающая на принципе обработки в оросительной К отходящих из реторты газов горячей водой (70—80°) и последующей конденсацией очищ. паров CS_2 в конденсаторе. Приведена схема шламоотделителя. Конденсацию CS_2 осуществляют в двух последовательно расположенных конденсаторах. Получающийся CS_2 содержит 0,1—0,05% нелетучих в-в. Аналитич. данные испытания приведены в таблице. Метод снижает потери CS_2 с отходящей водой. Описана схема установки для извлечения CS_2 из Ш. Аппарат емк. 3—4 $м^3$ после работы в течение 8—10 дней прогревают до 80—90°, затем 2—3 часа продувают острым паром, охлаждают водой и выгружают Ш из аппарата. Обработанный Ш содержит 1—2% CS_2, после пропарки он содержит S — 80%; As — 12,5%; Se до 1%. При обработке Ш возвращается 8—10 *кг* CS_2 на 1 *т* выработки. И. Гонсáлес

52318. Этилендиаминотетрауксусная кислота. Маури (El EDTA. Mauri Luis), Textil. Supl. tecn. y inform., 1956, **3**, № 156, 9—11 (исп.)

Приведены хим. свойства этилендиаминотетрауксусной к-ты $[(HOOC)_2NCH_2]_2$ и ее солей, указано их применение в медицине, фармации, косметике, с. х., пищевой, кожевенной и других областях пром-сти. И. Гонсáлес

52319. Возможность промышленного получения капролактама из циклогексанона и нитропарафинов по методу Новотного. Пётровский (O możliwości przemysłowego otrzymywania kaprolaktamu z cykloheksanonu i nitroparafin metodą Novotnego. Piotrowski A.), Przem. chem., 1956, **35**, № 7, 405—407 (польск.; рез. русск., англ.)

Описаны метод синтеза капролактама (I) из циклогексанона (II), без выделения оксима II. Проверен метод получения I из II и нитрометана (III), или же нитроэтана (IV). Лучший выход получения при синтезе с IV. В 3-горлой колбе нагревают 75 *г* 20%-ного олеума до 120° и прибавляют по каплям 45 *г* III (или 50 *г* IV), регулируя т-ру ~125° скоростью прибавления. После понижения т-ры до ~110° добавляют по каплям 60 *г* (или, соответственно, 52 *г*) II. Т-ра повышается до ~120°. Охлажд. смесь вливают тонкой струйкой при перемешивании в 250 *мл* (или 150 *мл*) 28%-ного NH_3. Извлекают эфиром или C_6H_6. Р-ритель отгоняют и остаток перегоняют; т. кип. I 195—197°/15 *мм*. S. Chudzyński

52320. Механизмы реакции каталитического окисления ароматических углеводородов в паровой фазе и их применение. V. Получение бензойной кислоты из фталевого ангидрида. VI. Окисление скипидара. Сасаяма (芳香族炭化水素の接觸的空氣酸化の反應機構とその應用．第 5 報．無水フタル酸の接觸的氣相脫炭酸による安息香酸の製造．第 6 報．テレビン油の酸．篠山博), 工業化學雜誌, Коге кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 9, 671—673; № 70, 761—763 (японск.)

V. Смесь паров фталевого ангидрида (I), воды и воздуха пропускали над катализатором (ZnO/пемза) при 350—400°. При скорости пропускания I 1,57—2,35*г/час*, ~2,7—9,5-кратном кол-ве воды от теоретически необходимого для гидратации I и пропускании некоторого кол-ва воздуха (т-ра > 380°) выход C_6H_5-COOH был 63—71,3%. На опытной установке при скорости пропускания I 17—25 *г/час* и 25—49 *экв* и воды в 1 час., без пропускания воздуха (т-ра 430—450°) выход C_6H_5 COOH составлял 67—80%. В р-цию не вошло 18—39% I.

Chem Abstrs, 1955, **49**, № 11 ,7523.

VI. При окислении скипидара (I) (92,5 об. % I перегоняется при 86—185°) воздухом в присутствии V_2O_5 или $Sn_3(VO_4)_2$ при 400—430° получают малеиновую к-ту (выход 20—32%). В продуктах р-ции найдены *n*-толуиловая к-та, терефталевая к-та и *n*-бензохинон. Обсужден механизм р-ции. Лучший выход предполагают получить при термич. разложении I с последующим каталитич. окислением.

Chem. Abstrs, 1954, **48**, № 21, 13238. Сообщение IV. см. РЖХим, 1957, 45427. Katsuya Inouye

52321. О хлорировании полизамещенных монофенолов. I. Пентахлорфенол (1-ое сообщение): получение «гексахлорфенола». Денивелль, Фор (Sur la chloruration de monophénols polysubstitués. I. Pentachlorphénol (1[er] mémoire): préparation de «l'Hexachlorophenol». Denivelle Léon, Fort Roland), Bull. Soc. chim. France, 1956, № 11—12, 1834—1839 (франц.)

В результате эсперим. проверки описанных в литературе и патентáх способов хлорирования пентахлорфенола (I) в среде неполярных р-рителей в присутствии катализаторов $FeCl_3$, $AlCl_3$, $SbCl_5$, J_2 или при УФ-облучении разработан способ получения «гексахлорфенола» (1,2,4,5,6,6-гексахлорциклогексадиен-1,4-она-3) (II) с почти колич. выходом в присутствии безводн. $AlCl_3$. Через р-р 0,1 моля чистого I в 300 *мл* CCl_4, содержащих 2,5 *г* безводн. $AlCl_3$, пропускают при т-ре между 40 и 50° струю сухого Cl_2 в течение 4 час. (выделение HCl), охлаждают, отделяют выпавший чистый II (8 *г*, т. пл. 105°), отгоняют CCl_4 и получают дополнительно 21 *г* менее чистого II (т. пл. 101—102°), содержащего следы I, обнаруживаемые на ИК-спектрах. Общий выход II составляет 96% от веса I. Хлорирование I в УФ-свете дало отрицательный результат. Чистый I получен кипячением 10%-ного водн. р-ра продажного I (основные примеси: Fe, неполностью хлорированные фенолы, смолы) 15 мин. в присутствии 2% Na_2O_2 с последующим (после охлаждения и фильтрования) подкислением и перекристаллизацией осадка (4—5 раз) из CCl_4, с животным углем до получения I с т. пл. 190°. Я. Кантор

52322. Дезалкилирование ди-*втор*-бутилбензола. Цунода (ジ第ニブチルベンゼンの脫アルキル化反應．角田康五郎), 東海電極技報, Токай дэнкёку гихо,

Tokai Technol. J., 1955, **16**, № 1, 20—23 (японск.; рез. англ.)

Реакция дезалкилирования ди-*втор*-бутилбензола в присутствии $AlCl_3$ и C_6H_6 является бимолекулярной; энергия активации 20 *ккал/моль*. Определения скорости сделаны при 20, 30 и 40°. Константа равновесия для р-ции $C_6H_6 + C_6H_4[CH(CH_3)C_2H_5]_2 \rightleftarrows 2C_6H_5CH(CH_3)C_2H_5$ при 20° равна 0,31. Константа скорости зависит от конц-ии $AlCl_3$.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, 204 — 205. Н. С.

52323. Влияние условий на процесс получения дифенила из бензола под давлением. Хосака, Такехиса (ベンゼンの加壓下におけるジフエニル合成反應におよぼす反應條件の影響. 保坂義信, 武久正昭), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1955, **58**, № 12, 1001—1004 (японск.)

Бензол пропускали через стальную трубку при 625—695° под различным давлением (10—60 *ат*) с различной скоростью (40—3000 *л/час*), определяли выход дифенила (I) и высших полифенилов. Выход I ~10—15 вес. % от C_6H_6 при 20—30 *ат*, скорости 1000—3000 *л/час* и 695° без возвращения C_6H_6. Скорость превращения C_6H_6 в I и высшие полифенилы пропорциональна $V^{-0,3-0,7}$ и $1/V$ соответственно, где V — объемная скорость пропускания C_6H_6. Скорость р-ции пропорциональна квадрату давления. Различали два вида С, осаждавшегося на внутренней поверхности реакционной трубки: аморфный С, получаемый, по-видимому, при каталитич. разложении C_6H_6, и смолообразный С, образующийся при дегидрогенизационной конденсации C_6H_6; более высокое давление при р-ции может понизить осаждение первого вида С.

Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 18, 12922.

Katsuya Inouye

52324. Изучение каталитического действия активированного каолина. 3. Реакция цетилового спирта с фенолом. 2. Реакция между производными жирных кислот и фенолом и использование продуктов реакции в качестве пластификаторов. Ватанабэ (活性白土の接觸作用に關する研究.第 1 報. セチルアルコールとフエノールの縮合反應. 第2 報. オレイン酸誘導體とフエノールとの反應及び反應生成物の可塑劑としての應用. 渡邊誠一), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, 1953, **2**, № 1, 21—24; № 2, 18—22 (японск.)

52325. Триоксиметилфенол и его получение. Похвальский, Зовалль (Trójhydroksymetylofenol i jego otrzymywanie. Pochwalski J., Zowall H.), Przem. chem., 1956, **35**, № 8, 454—456 (польск.; рез. русск., англ.)

Приведены хим. характеристика триоксиметилфенола (I) и история исследований этого в-ва. Изложены возможности технич. применения I. Описан метод получения I из его Na-производного нейтр-цией теоретич. кол-вом 20%-ной HCl в присутствии избытка свободного CH_2O. I получают с выходом 60%, т. пл. 87°.

W. Lewenstein

52326. Получение пирокатехина из технического 2-дихлорбензола. Асаока, Сэкигути (工業用 o-ジクロルベンゼンよりカテコールの製造.淺岡 鉚，關口辰夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1954, **57**, № 8, 590—592 (японск.)

Подробно изучено получение пирокатехина (I) из неочищ. *о*-$C_6H_4Cl_2$ (II). Примерно 70%-ный II и различные кол-ва NaOH и $Ba(OH_2)$ реагировали в стальном качающемся автоклаве при 200—285° и 65—68 *ат* в течение 10—14 час. Подкислением HCl, фильтрацией, экстракцией эфиром и повторной перегонкой в вакууме получены белые кристаллы I, т. кип. 140—142°/25 *мм*. Лучший выход I (71,4%) был получен при следующих условиях: молярное отношение NaOH : $Ba(OH)_2$ = 1 : 2, на 1 моль II брали 4 молярных эквивалента общего кол-ва щелочи, время р-ции 12 час. при 270—280°. Для увеличения выхода I рекомендуется прибавлять 0,01 моля гидросульфита или HCOONa на 1 моль II. Chem. Abstrs, 1956, 50, № 1, 227. K. Inouye

52327. Частичное дегидроксилирование пирокатехина и смеси двухатомных фенолов под давлением. Елинек (Parciálni dehydroxylace pyrokatechinu a směsi dvojmocných fenolů za tlaku. Jelinek Jaromir F.), Chem. průmysl., 1956, **6**, № 1, 3—6 (чешск.; рез. русск., англ.)

Исследован процесс дегидроксилирования 2-атомных фенолов в металлич. реакторе непрерывного действия в атмосфере H_2 при давл. 50—80 *ат* с катализатором (К) MoO_3—Al_2O_3 (1:1). Р-ция изучена на примерах пирокатехина (I), а также смесей фенолов, получаемых из бурых углей: а) содержание I 73,9%, т. кип. 248—275°, d_4^{20} 1,1523; б) содержание I 53,8%, т. кип. 247—284°, остаток при перегонке 13%, d_4^{20} 1,132. Установлены оптимальные условия дегидроксилирования I: т-ра 350—370°, давл. 60 *ат*, нагрузка (q) катализатора 0,5—0,75 *г* I на 1 *мл* объема К в 1 час, расход H_2 (V)~200 *л/час*. К не снижает активности >574 час. Показано, что в продукте р-ции содержатся фенол (67,7%), *п*-циклогексилфенол и пирокатехин. Из смеси: а) при 360°, 60 *ат*, $q = 0{,}72$—1,0, $V = 296$—379 *л/час* получен продукт, содержащий 59,1—61,0% фенольной фракции, состоящей из фенола (22,4%) *о*-, *п*-; *м*-крезолов и других в-в. В течение 1246 час. не замечено снижения активности К. Из смеси б) в тех же условиях (кроме q= 0,58—2,23) получены продукты с содержанием фенольной фракции < 31,7%. С. Войткевич

52328. Новый способ получения диметилового эфира терефталевой кислоты из толуола. Гриль (Über ein neues Verfahren zur Herstellung von Terephthalsäuredimethylester aus Toluol. Griehl Wolfgang), Faserforsch. und Textiltechnik, 1953, **4**, № 11, 464—469 (нем.)

Приведен новый лабор. способ получения диметилтерефталата, применяемого для произ-ва терилена. Толуол (I) обрабатывают при 70—75° CH_2O и HCl в присутствии $ZnCl_2$. Получают смесь хлорметилтолуолов (т. кип. 92—94°/20 *мм*) с выходом ~ 90% на вошедший в р-цию I (~ 75% на взятый I) и 4—8% неперегоняющихся примесей. Независимо от кол-ва взятого $ZnCl_2$ отгон всегда состоит из смеси 57% *п*-изомера и 43% *о*-изомера. Эту смесь хлорируют на свету до образования смеси ω-гексахлор-*п*-ксилола, т. пл. 111°, с ω-пентахлор-*о*-ксилолом, т. пл. 43°. Смесь разделяют отсасыванием, добавка бензина облегчает разделение. Кипячением ω-гексахлор-*п*-ксилола, в течение 15 час. с 80%-ным водн. CH_3OH в присутствии к-ты (H_2SO_4, H_3PO_4) и каталитич. кол-в $FeCl_3$ или $ZnCl_2$ получают диметилтерефталат, выход ~100%; в качестве побочного продукта образуется CH_3Cl. Давление повышает скорость р-ции. При хлорметилировании I в качестве побочного продукта получается 2,4-*бис*-(хлорметил)-толуол, т. пл. 43°, при омылении водн. р-ром $NaHCO_3$ OH образует 2,4-*бис*-(оксиметил)-толуол, т. пл. 82°, который при окислении 35%-ной HNO_3 превращается в *п*-метилизофталевую к-ту, т. пл. 332°, ее диметиловый эфир имеет т. пл. 80°. Кроме того, при хлорметилировании I образуется смесь, состоящая из ~ 40% *п,п'*-дитолилметана, ~ 20% *о,о'*-дитолилметана и ~ 20% *о,п'*-дитолилметана. Омылением ω-пентахлор-*о*-ксилола водой при 120- 140° в присутствии $FeCl_3$ получают полуальдегид фталевой к-ты, который при жидкофазном окислении воздухом в присутствии HBr дает фталевую к-ту. При окислении 2,4-*бис*-(оксиметил)-толуола $KMnO_4$ образуется тримеллитовая к-та, т. пл. 218°, ее триметило-

вый эфир имеет т. кип. 194°/12 *мм*. 2,4-*бис*-(хлорметил)-толуол при нагревании с C_4H_9OH и NaOH дает 2,4-$(C_4H_9OCH_2)_2C_6H_3CH_3$, т. кип. 182—184°/10 *мм*. Для того чтобы сделать предлагаемый способ экономически целесообразным, необходимо использовать побочные продукты, в первую очередь CH_3Cl и полуальдегид фталевой к-ты. Б. Фабричный

52329. Выделение арилсульфокислот. Фейльхенфельд (Separation of aryl sulfonic acids. Feilchenfeld Hans), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 10, 1935—1937 (англ.)

Составлена тройная диаграмма фаз системы сульфокислота — H_2SO_4 — вода для толуола (при 30, 45 и 60°), *n*-ксилола (при 30 и 60°) и лигроина прямой гонки с т. кип. 130—170° (при 30°). Для каждого из указанных в-в максим. выделение сульфокислоты наблюдалось при составе отработанной к-ты: ~65% H_2SO_4 и 35% воды. Оптимальные условия выделения в отдельных частных случаях могут быть рассчитаны при помощи приводимых диаграмм. В. Уфимцев

52330. Сульфирование ароматических соединений. Моносульфирование β-нафтола. Иида, Окава (芳香族化合物のスルホン化に關する研究. β-ナフトールのモノスルホン化. 飯田弘忠, 大川勝昭), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 12, 995—998 (японск.)

Анализы NH_4-солей 2-нафтол-6-сульфокислоты (I, соль) 2-нафтол-1-сульфокислоты, 2-нафтол-8-сульфокислоты и 2-нафтол-7-сульфокислоты производили с инфракрасным спектрометром Бэрда, работая при 8,0—12,5 μ, с образцами, суспендированными в CS_2 с добавкой Al-стеарата. Вышеуказанные NH_4-соли 2-нафтолсульфокислот получали р-цией β-нафтола с различными кол-вами H_2SO_4 при 40—90°, время р-ции до 300 мин. Главным продуктом р-ции (3 часа 90°) была I, максим. выход NH_4-соли 2-нафтол-8-сульфокислоты (~60%) был достигнут проведением р-ции в течение 3 час. при 60°. Выход I повышается с увеличением времени р-ции, особенно при повышенной т-ре. Конц-ия H_2SO_4, повидимому, влияет на состав получаемых сульфонатов, особенно в начальной стадии р-ции. NH_4-соль 2-нафтол-7-сульфокислоты не была получена при использовавшихся условиях р-ции. Обработкой β-нафтола теоретич. кол-вом сульфаминовой к-ты (190—200°, 4 часа) получена I, выход 80%. Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 18, 12939. K. I.

52331. Выделение тетрагидрофурана из его смесей с водой. Йосиока, Танияма, Саката (テトラヒドロフラン水系からテトラヒドロフランの分離について. 吉岡民雄, 谷山雅一, 坂田四夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 4, 299—302 (японск.)

Выделение тетрагидрофурана (I) из различных смесей I (10—90%) с водой проводили по одному из следующих методов: а) высаливание NaCl с образованием 93%-ного I (выход 95%) из р-ров, содержащих >60% I; б) добавлением CS_2 или $(C_2H_5)_2O$ к азеотропной смеси I с водой (95,5% I, т. кип. 63,4°) и перегонкой; в) добавлением толуола, ксилола, глицерина или *н*-гептана к азеотропной смеси для растворения I, или воды и последующей перегонкой. Простая перегонка смешанного р-ра была недостаточной. Приведены кривые перегонки для случаев б) и в). Chem. Abstrs, 1956, **50**, 4107—4108. K. Inouye

52332. Применение молибденовых катализаторов в химической промышленности. Слёйс (Molybdeenkatalysatoren voor de chemische industrie. Sluis K. J. H., van), Chem. courant, 1956, **55**, № 1767, 104—108 (голл.)

Обзор. Библ. 23 назв. Б. Ф.

52333 П. Концентрирование олефинов. Савой (Concentration of olefines. Savoy Michael) [The Pure Oil Co.]. Канад. пат. 513580, 7.06.55

Для выделения олефинов из газовых смесей эти смеси обрабатывают селективно абсорбирующим олефины р-ром Cu^+-соли (Cu_2Cl_2) в безводн. подкисленном р-рителе, состоящем из смеси алкилоламина и низкокипящего одноатомного спирта (кол-во соли Cu в подкисленном р-ре значительно больше, чем может быть в неподкисленном насыщ. р-ре этой соли в указанном р-рителе). Для подкисления р-рителя применяют неорганич. к-ты, C_6H_5COOH или $ClCH_2COOH$. И. Шалавина

52334 П. Способ этилирования ациклических олефинов. Клоссон, Колка, Лиджетт (Verfahren zut Äthylierung von acyclischen Olefinen. Closson Rex De Wayne, Kolka Alfred Jerome, Ligett Waldo Buford) [Ethyl Corp.]. Пат. ФРГ 943645, 24.05.56

Олефины этилируют р-цией с C_2H_4 при 50—250° и 10—200 *ати* в присутствии металлорганич. соединений щел. металлов, взятых в кол-ве 0,01—10%, лучше 0,1—5% по отношению к олефину. В частности, гексен-1 этилируют в присутствии Na-гексена-1. В продутый N_2 автоклав вносят 470 ч. гексена-1, 53 ч. Na-гексена-1 и 260 ч. гексана (разбавитель), нагревают до 100° и вводят C_2H_4 до давл. 27 *ати*, нагревают до 182° при дополнительном введении C_2H_4 до давл. 34—46 *ати* и размешивают еще 75 мин. По охлаждении газ удаляют, катализатор разлагают прибавлением водн. спирта, отделяют и промывают водой органич. слой. Перегонкой на колонке со спиральной насадкой выделяют фракцию 3-этилгексена-1 (выход 4,25%, т. кип. 110—111°/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4071, d_4^{20} 0,7133, бромное число 154,6) и фракцию *н*-октена, выход, 4,05%, т. кип. 117,5—122,8/745 *мм*, $n^{20}D$ 1,4125—1,4179, d_4^{20} 0,7200—0,7295, бромное число 125—169. Процесс можно осуществлять непрерывно. Получаемые соединения пригодны в качестве промежуточных продуктов, моторного топлива и составных частей его, р-рителей, разбавителей для средств борьбы с вредителями. В. Уфимцев

52335 П. Нитрит щелочного металла как ингибитор полимеризации диацетилена. Нелсон (Alkali metal nitrite as a polymerization inhibitor for diacetylene. Nelson Herbert H.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2715103, 9.08.55

Диацетилен (I), присутствующий в кол-ве 0,05—5% в газовых смесях (последние образуются при получении C_2H_2 из углеводородов в электрич. дуге или их термич. разложением), полимеризуется при очистке C_2H_2 (действие различных р-рителей при определенных т-рах и давлении) и тем самым затрудняет очистку, напр. забивает фильтры. Предложен метод подавления полимеризации I добавлением нитрита щел. металла (Na, K или Li) к р-рам, содержащим I. Р-рителями служат бутиролактон и другие органич. в-ва, абсорбирующие C_2H_2 из газовой смеси. Ингибитор добавляют в кол-ве 1—10% (1—2%) от веса всей композиции. Для подавления образования полимера I во время абсорбции и десорбции ингибитор можно добавлять непосредственно в р-ритель или вводить его в виде р-ра нужной конц-ии в абсорбционную систему. И. Шалавина

52336 П. Получение тетрафторэтилена. Фарлоу, Мьюттертис (Preparation of tetrafluoroethylene. Farlow Mark W., Muetterties Earl L.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2 732 411, 24.01.56

Новый способ получения тетрафторэтилена (I) состоит в р-ции F_2, разбавленного инертным газом (N_2, Ar, He), с углеродом (уголь, графит, костяной уголь, различные сорта сажи) при очень высокой т-ре (до 4500°, но не ниже 1400°) и давл. 1—2 *мм*, с последующим

возможно быстрым охлаждением (в течение 0,1—0,001 сек.) продуктов р-ции и удалением F_2 действием воды, KOH, NaOH (в твердом виде или в виде водн. р-ра), карбонатов, сульфитов, KJ, NaJ или мелко измельченного угля. I отделяют от побочных продуктов (CF_4, C_2F_6, C_3F_8, а также высшие фторуглероды) ректификацией. Р-ция может быть проведена в условиях электрич. дуги (3—50 *в*, 10—20 *а*). 3 ч. I пропускают в течение 25 мин. через электрич. дугу (4 *в*, 16—18 *а*) при давл. 1—4 *мм*, непрореагировавший F_2 поглощают NaJ. В ловушке, охлажденной с помощью жидкого N_2, помещенной на конце системы, получают 2 ч. конденсата, состоящего из I (10%), CF_4(80%), C_2F_6, а также следов C_3F_8 и SiF_4; в другом варианте процесса применяется индукционный нагрев системы. Л. Герман

52337 П. Способ получения фторалкилйодидов. Хасельдине (Verfahren zur Herstellung von Fluoralkyljodiden. Haszeldine Robert Neville). Пат. ФРГ 944429, 14.06.56

Фторалкилйодиды получают действием избытка J_2 на ангидриды соответствующих карбоновых к-т при т-ре $\geqslant 250°$ по схеме: $RCOOCOR' + J_2 \rightarrow RJ + R'J + CO_2 + CO$, где R и R′ — галоидалкилы, содержащие $\geqslant 2$ атомов F в α- или β-положениях, предпочтительно имеющие 3 атома F в α-положении. Напр., 3 ч. $(CF_3CO)_2O$ и 12 ч. J_2 нагревают в автоклаве 12 час. при 300°. Получают 3,5 ч. CF_3J, т. кип. — 22°. Нагреванием 3 ч. $(н\text{-}C_3F_7CO)_2O$ и 10 ч. J_2 до 400° в Pt-трубке получают 2,8 ч. $CF_3CF_2CF_2J$, т. кип. 39,5°. Аналогично получают C_2F_5J, C_4F_9J и $C_6F_{11}J$, $CF_3COOCOC_2F_5$ дает CF_3J и C_2F_5J. Б. Дяткин

52338 П. Дегалоидирование фторсодержащих соединений. Смит, Миллер (Dehalogenation of fluorine compounds. Smith Lee B., Miller Charles B.) [Allied Chemical and Dye Corp.]. Канад. пат. 515663, 16.08.55

Соединения, содержащие группировку CXY.Y′CX′Y″F (X и X′— галоиды, отличные от F, а Y, Y′, Y″— атом H, галоид, алифатич. или ароматич. радикал), напр. сполна галоидированные этаны (в частности, CCl_2FCClF_2), дегалоидируют действием Zn, взятого в избытке $\leqslant 20\%$, в спиртовой среде, напр. в среде CH_3OH или C_2H_5OH, содержащих $\leqslant 6$ вес.% воды, в присутствии HCl (инициатор р-ции) в кол-ве 0,1—2 вес. %, считая на исходное полигалоидированное в-во. Л. Герман

52339 П. Способ получения высших спиртов. Такао, Кумамото (高級アルコールの製法. 高尾正保,熊本正樹). Япон. пат. 6566, 15.10.54

Восстановлением каприловой (I), каприновой, лауриновой и других алифатич. к-т и их производных при нагревании под давлением получают алифатич. спирты с тем же числом атомов C. Метиловый эфир I получают этерификацией I при 80° обработкой 30%-ным CH_3OH в присутствии 1,5% H_2SO_4, избыток CH_3OH отмывают водой, а метиловый эфир I каталитически восстанавливают в присутствии Cu-хромита нагреванием под давлением. При проведении каталитич. восстановления при 255—260° (реакционную массу промывают водой для удаления CH_3OH) получают (в скобках указан выход): октиловый спирт (94,2%), углеводороды (2,1%) и непрореагировавший эфир (3,7%); при проведении восстановления при 220° получают: октиловый спирт (97,1%) и углеводороды (0,9%). В. Уфимцев

52340 П. Способ получения бутин-2-диола-1,4. Реппе, Штейнхофер, Тришман (Verfahren zur Herstellung von Butin-2-diol-1,4. Reppe Walter, Steinhofer Adolf, Trieschmann Hans Georg) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Пат. ФРГ 871005, 16.03.53 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 12, 8713 (англ.)]

Выход $(\equiv CCH_2OH_2)_2$ (I) при получении его р-цией C_2H_2 и водн. CH_2O в присутствии Cu-ацетиленида (II) улучшен за счет увеличения миним. конц-ии $CH_2O \geqslant 1\%$ и удаления CH_2O перегонкой под давлением при достаточном флегмовом числе. Водн. р-р CH_2O ($\sim 22\%$) и C_2H_2 под давл. 5 *ат* пропускают прямотоком через башню, заполненную катализатором (II на SiO_2) при 95—100°. Скорость введения реагентов должна быть такова, чтобы р-р, выходящий из башни, содержал 1,5% CH_2O (скорость C_2H_2 0,3—10; CH_2O 0,02—1,0 *см/сек*). Р-р содержит $\sim 27,7\%$ I и 1,4% $HC\equiv CCH_2OH$ (III). Р-р нагревают при т-ре кипения под давл. 1,5 *ат* в колонне с дефлегматором, пока не перегонится 20% р-ра; дистиллат, содержащий CH_2O и III, возвращают в реактор, а остаток в перегонной колонне содержит 34,6% I, 0,15% CH_2O и $< 0,15\%$ III. В. Смит

52341 П. Очистка бутандиола-1,4 от примесей, дающих окраску (Elimination of colourforming impurities from 1,4-butanediol) [General Aniline & Film Corp.]. Англ. пат. 729841, 11.05.55.

Способ обработки технич. бутандиола-1,4 (I), не содержащего непредельных в-в, от примесей, дающих темную окраску при обработке конц. HCl, заключается в обработке 20—60%-ного (по весу) водн. р-ра I водородом в присутствии Ni-содержащих катализаторов гидрирования (150—170°, 50—500 *ат*, 1—10 час.). Очищ. I не дает окрашивания с конц. HCl в течение 30 мин. Напр., р-р I в воде обрабатывают H_2 при повышенном давлении в присутствии скелетного Ni или Ni, Cu и Mn, нанесенных на Si-содержащий носитель или на SiO_2, активированный нагреванием в H_2. I может быть получен гидрированием бутиндиола над тем же катализатором. Бутиндиол получают пропусканием C_2H_2 и водн. р-ра CH_2O через катализатор (Cu — Bi-ацетиленид), нанесенный на гранулированный SiO_2, при повышенной т-ре и давлении. В. Смит

52342 П. Способ получения 2,2,4-триметилпентандиола-1,3. Лейси, Купер (Verfahren zur Herstellung von 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol. Lacey Richard Norman, Cooper Leslie Ernest) [The Distillers Co. Ltd]. Пат. ФРГ 939869, 8.03.56

5,5-Диметил-2,4-диизопропил-6-оксидиоксан-1,3 (I) гидрируют в жидкой фазе при 30—130°, лучше при 50—100°, в присутствии скелетного Ni в слабокислой среде, создаваемой (в том случае, когда исходное в-во не обладает само по себе кислой р-цией), добавкой небольшого кол-ва слабой к-ты, напр. уксусной, пропионовой, *н*-или изомасляной, янтарной, малоновой или адипиновой, или соли слабого основания и сильной к-ты, в частности, галогенида щел.-зем. металла; не рекомендуется применение сильных к-т (H_3PO_4, CCl_3COOH) и HCOOH, вредно действующих на катализатор. Возможно применение неочищ. I, получаемого при катализируемой щелочью конденсации *изо*-C_3H_7CHO; высушенный над безводн. $CaCl_2$, он обладает достаточной кислой р-цией. Гидрирование можно проводить как при обычном, так и при повышенном давлении, в отсутствие или в присутствии разбавителей, в частности C_2H_5OH, *н*-или *изо*-C_3H_7OH или *изо*-C_4H_9OH. Диол выделяют из реакционной смеси перегонкой под пониженным давлением. Так, 282 ч. неочищ. I, 50 ч. 50%-ной смеси скелетного Ni с *изо*-C_3H_7OH и 5 ч. лед. CH_3COOH перемешивают 8 час. в атмосфере H_2 при постепенном повышении т-ры с 50 до 85°. За этот период поглощается 4,5 ч. H_2; при перегонке продукта р-ции получают с выходом 80% (теор.) 2,2,4-триметилпентандиол-1,3, т. кип. 122°/ /20 *мм*, т. пл. 32—33° (т. пл. 51° после перекристаллизации из водн. сп.). В отсутствие CH_3COOH р-ция протекает крайне медленно: за 1,5 часа поглощается 0,42 ч. H_2, после чего р-ция почти прекращается и возобновляется лишь после добавки к-ты. При гидрировании

в отсутствие к-ты 272 ч. высушенного над безводн. $CaCl_2$ неочищ. I поглощается за 45 час. ~4,3 ч. H_2, выход диола составляет 71%. Я. Кантор

52343 П. Способ производства изопропилового эфира. **Нерад, Виттенберг, Клюгль** (Způsob výroby isopropyletheru z izopropanolu. Něrad Zdeněk, Wittenberg Ervin, Klügl Jan). Чехосл. пат. 83739, 3.01.55

Способ произ-ва изопропилового эфира (I) действием H_2SO_4 на *изо*-C_3H_7OH (II) при повышенной т-ре и нормальном давлении состоит в том, что сначала безводн. I обрабатывают 100%-ной H_2SO_4, после чего образующийся диизопропилсульфат (III) разлагают водой, постепенно подаваемой при повышении т-ры реакционной смеси с 90 до 130°. В реактор вводят 200 *кг* безводн. II, затем прибавляют при перемешивании 16 *кг* 100%-ной H_2SO_4 с такой скоростью, чтобы т-ра реакционной смеси медленно поднялась до 80°. Когда кол-во введенной H_2SO_4 будет соответствовать необходимому для образования III, т-ра повысится до 90°; при этом начинается отгонка I через колонну и холодильник в коллектор, в котором собирается I, в то же время пропилен (IV) отводят в скруббер, где IV освобождают от SO_2 и следов H_2SO_4 с помощью $Ca(OH)_2$, после чего IV отводят для дальнейшего использования. Одновременно с отгонкой I вводят воду в кол-ве, соответствующем кол-ву отогнанного I, сначала медленно затем, когда т-ра достигнет 100°, быстрее, поскольку часть воды отгоняется вместе с I. Воду вводят в кол-ве, несколько большем, чем требуется для гидролиза III. Нагревание прекращают по достижении 130°, когда образование I полностью прекращается и начинается полимеризация IV. Скопившийся в коллекторе I промывают водой и р-ром соды или известковым молоком. Содержимое коллектора после отстаивания отводят из нижней части, I передают на ректификацию. Выход составляет: 7,15 *кг* I, 5,8 *кг* IV и 2,66 *кг* непрореагировавшего. Потери II составляют 0,63 *кг*. Приведена схема аппарата. И. Елинек

52344 П. Способ получения простых эфиров из алкоголей типа аллилового спирта и замещенных галоидсодержащих карбинолов. **Баллард, Моррис, Ван-Уинкл** (Ethers of allyl-type alcohols with halogen — containing substituted carbinols, and process. Ballard Seaver A., Morris Rupert C., Van Winkle L.) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 523787, 10.04.56

Способ состоит в проводимой при нагревании жидкофазной р-ции галогенидов β,γ-олефиновых углеводородов с эпоксисоединениями. Простой эфир *бис*-(галоидметил)-карбинола с первичным алифатич. спиртом, имеющим β-метиленовую группу, получают нагреванием в жидкой фазе при 100 —350° первичного галогенида алифатич. углеводорода, имеющего метиленовую группу в положении 2, с эпигалоидгидрином глицерина в присутствии Cu-соли. Патентуются простые эфиры β,γ-олефиновых спиртов с замещ. карбинолами, галоидметильные группы которых непосредственно связаны с третичным атомом C, в частности, 3-хлораллил-*бис*-(хлорметил)-карбиниловый эфир. О. Черноцов

52345 П. Способ одновременного получения простых и сложных эфиров. **Цукамото, Судзуки** (エステル及びエーテルを同時に製造する方法. 塚本正, 鈴木鉄也) [三菱化成工業株式會社, Мицубиси касэй когё кабусики кайся]. Япон. пат. 214, 21.01.55

Простые и сложные эфиры одновременно получают обработкой ортоэфиров безводн. $FeCl_3$ в безводн. среде. 100 *г* $HC(OCH_3)_3$ и 5 *г* безводн. $FeCl_3$ нагревают 2 часа при перемешивании при 50° под обратным холодильником, охлаждаемом смесью CH_3OH и твердой CO_2, реакционную смесь охлаждают до —50° и фракционной перегонкой выделяют 41,1 *г* $(CH_3)_2O$, выход 97%, т. кип. —25°, и 55,8 *г* CH_3COOCH_3, выход 98,5%, т. кип. 32°. 100 *г* $CH_3C(OC_2H_5)_3$ и 6 *г* безводн. $FeCl_3$ при перемешивании нагревают 3 часа при 60° под обратным холодильником, охлаждают до 15° и фракционной перегонкой выделяют 43,4 *г* $(C_2H_5)_2O$, выход 95%, т. кип. 35°, и 52,1 *г* $CH_3COOC_2H_5$, выход 96%. В. Уфимцев

52346 П. Стабилизация эфира. **Маллинкродт, Руле** (Ether preservation. Mallinckrodt Edward Jr., Ruehle Archie E.) [Mallinckrodt Chemical Works]. Пат. США 2720546, 11.10.55

Простой эфир стабилизируют добавкой 1,10-фенантролина или его Cu^{2+}-, Fe^{2+}-или Pb-производного. И. Шалавина

52347 П. Получение окиси этилена окислением этилена. **Сиино** (エチレンの氣相酸化によるエチレンオキシドの製造法椎野和夫) [工業技術院長, Когё гидзюцуинтё]. Япон. пат. 3919, 9.06.55

При получении окиси этилена (I) окислением этилена (II) O_2 или воздухом в присутствии Ag-катализатора (К, катализатор) применяют вспомогательные К (Cu, Au, Ni и другие металлы), однако, процесс идет при высокой т-ре. Предлагается в этом процессе применять К, приготовленный из солей Ag с добавлением небольших кол-в кремневой к-ты, который имеет высокую активность и избирательное действие; с этим К получают I с хорошим выходом уже при 200—250°. Этот К готовят восстановлением в токе H_2 при 250° Ag_2CO_3, содержащего небольшое кол-во Ag_2SiO_3. К р-ру 0,05 моля $AgNO_3$ в 100 *мл* дистилл. воды при перемешивании прибавляют 50 *мл* р-ра, содержащего 0,02 моля Na_2CO_3 и 0,001 моля Na_2SiO_3; полученный осадок Ag_2CO_3, содержащий ~5% Ag_2SiO_3, промывают водой и сушат при 110° несколько часов, растирают в пыль и смешивают с 50 *мл* размолотой пемзы, добавляют небольшое кол-во дистилл. воды, перемешивают, выпаривают и высушивают досуха; наносят на пемзу и помещают в трубку, пропускают при 200° воздух, затем восстанавливают, пропуская N_2, содержащий 10% H_2, затем при 230° пропускают 1 час воздух, содержащий 8% II, со скоростью 1000 *л* на 1 *л* К в 1 час., при этом 59% взятого II превращается в I, выход 68%, считая на вошедший в р-цию II или 40%, считая на взятый II; при 245° получают I с выходом 49%, считая на взятый II. В аналогичных условиях опыта с К, приготовленным без добавления Na_2SiO_3, при 250° II не изменяется, при 400° выход I <10%. В. Каратаев

52348 П. Способ карбонилирования олефинов. **Каттералл** (Förfaringssätt vid karbonylering av olefiner. Catterall W. E.) [Standard Oil Development Co.]. Шведск. пат. 148311, 4.01.55

Олефины карбонилируют р-цией с CO и H_2 в присутствии Co-карбонила в условиях, способствующих образованию альдегидов (I). Полученный продукт, содержащий I и растворенный Co-карбонил, передают в зону удаления катализатора, куда вводят жидкую воду. Тепло в эту зону подводят через змеевик. Полученную смесь, содержащую I, Co и воду, передают в отстойник. Продукт, содержащий I, свободный от растворенного Co, выводят из отстойника, а по крайней мере часть отстоявшейся водн. фазы возвращают в зону отделения катализатора. Приведена схема процесса. Л. Крюкова

52349 П. Получение хлораля. **Черчилл, Шеффер** (Chloral manufacture. Churchill John W., Schaeffer Benjamin B.) [Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 517390, 11.10.55

Хлораль получают р-цией β,β'-дихлорэтилового эфира с Cl_2 при облучении светом, в присутствии воды, кол-во которой должно быть по крайней мере достаточным для образования хлоральгидрата (⩾3 молей на 1 моль β β'-дихлордиэтилового эфира). О. Черноцов

52350 П. Способ удаления воды из водных растворов уксусной кислоты или из смесей уксусной кислоты,

уксусного ангидрида и воды при помощи азеотропной перегонки. Алелитьер (Förfarande för azeotropisk avvattning ov vattenhaltigättiksyra eller av blandningar av ättiksyra, anhydrid och vatten. Alhéritière L.) [Les Usines de Melle Soc. An.]. Швед. пат. 150359, 21.06.55

Указанные р-ры или смеси обезвоживают или очищают азеотропной перегонкой с основным азеотропообразователем (ОА), дающим с водой азеотропную смесь, и вспомогательным азеотропообразователем (ВА), образующим с водой азеотроп, который кипит ниже, чем азеотроп воды с ОА. Благодаря этому в колонне (К) образуется область, в которой действует ВА. Эта область находится выше области действия ОА. Способ отличается тем, что отгонку летучих примесей производят выше зоны действия ВА и тем, что в верхней части К образуется зона сепарации, где жидкость стекает обратно, а поднимающиеся пары не образуют пузырьков. Жидкость в зоне сепарации разделяется на два слоя; нижний слой, содержащий воду, удаляют, а верхний слой стекает в К. Приведена схема процесса. Л. Крюкова

52351 П. Производство уксусного ангидрида. Мацуда, Накахара, Като, Сирасаки (無水酢酸の製造法.松田義朗,中原義郎,加藤力太郎,白崎省三)[大日本セルロイド株式會社, Дайнихон сэруроидо кабусики кайся]. Японск. пат. 4878, 15.07.55

Способ получения уксусного ангидрида (I) окислением ацетальдегида (II) O_2 в присутствии катализаторов дает хорошие результаты при применении таких разбавителей, как ацетон, $CH_3COC_2H_5$ или другие кетоны; эти в-ва способствуют абсорбции O_2 и оказывают влияние на повышение выхода I. Р-ция идет при 1 *ата* и 10° в присутствии Co $(NO_3)_2$ и $Cu(NO_3)_2$. 88 *г* II, 176 *г* ацетона, 200 *мг* $Cu(NO_3)_2$ и 80 *мг* Co $(NO_3)_2$ помещают в стеклянный сосуд с пористым дном (высота 80 *мм*, диам. 30 *мм*), вводят 300 *мл* O_2 в течение 1 мин. при 40°, заканчивают р-цию через 1,5 часа, получают 291 *г* жидкости, содержащей 22,5% I, 11,3% CH_3COOH и 0,65% перекиси ацетила; выход I 64,1%, считая на II, общий выход продуктов окисления 92,6%. В смесь 88 *г* II, 176 *г* $CH_3COC_2H_5$, 200 *мг* $Cu(NO_3)_2$ и 80 *мг* $Co(NO_3)_2$ вводят в течение 1 мин. 350 *мл* O_2 при 40°, заканчивают р-цию через 1,5 часа, получают 288 *г* жидкости, содержащей 21,7 % I, 12% CH_3COOH и 1,12% перекиси ацетила; выход I, 61,2%, общий выход продуктов окисления 92,1%. В. Каратаев

52352 П. Способ получения уксусного ангидрида. Мураками, Накахара, Като, Сибаяма, Ямагути, Сирасаки (無水酢酸の製造法.村上恭平,中原義郎,加藤力太郎,柴山茂明,山口朝照,白崎雀三) [大日本セルロイド株式會社, Дайнихон сэруроидо кабусики кайся]. Японск. пат. 425, 27.01.55

$(CH_3CO)_2O$ (I) получают окислением CH_3CHO (II) при нагревании и нормальном или повышенном давлении в присутствии хлористых или азотнокислых солей Co или Cu в среде этилацетата (III) обработкой O_2 или газами, содержащими $\sim$20% O_2. Через смесь 44 *г* II и 88 *г* III в присутствии 30 *мг* безводн. $CoCl_2$ или 70 *мг* безводн. $CuCl_2$ в вертикальной трубке диам. 23 *мм* при 50° и повышенном давлении пропускают смесь газов из 90% O_2 и 10% N_2 со скоростью 150 *мл* в 1 мин. в течение 1 часа; получают 135 *г* продукта, содержащего 16% I, 14,1% CH_3COOH (IV), 1,32% CH_3COOOH (V) и 0,23% II, общий выход I и IV 53%. Аналогично из 44 *г* II и 88 *г* III в присутствии 40 *мг* $Co(NO_3)_2$ или 100 *мг* $Cu(NO_3)_2$, пропуская 100 *мл* O_2 в 1 мин. при 40° в течение 1,5 часа, получают 139 *г* смеси, содержащей 17,3 % I, 15,1% IV, 1,73% V и 0,12% II, общий выход I и IV 53%; из 44 *г* II и 88 *г* III в присутствии 40 *мг* $CoCl_2$ или 70 *мг* $CuCl_2$ при 50° и 3 *ати*, пропуская 250 *мл* O_2 в 1 мин. в течение 1,5 часа, получают 146 *г* смеси, содержащей 25,6% I, 7,5% IV, 1,47% V и 0,29% II, общий выход I и IV 77%; из 44 *г* II и 88 *г* III в присутствии 40 *мг* $Co(NO_3)_2$ или 100 *мг* $Cu(NO_3)_2$ при 45° и 5 *ати*, пропуская воздух со скоростью 500 *мл* в 1 мин. в течение 1,5 часа, получают 140 *г* смеси, содержащей 20,7% I, 14,4% IV, 1,62% V и 0,2% II, общий выход I и IV 58,9%. В. Уфимцев

52353 П. Способ и аппарат для гидролиза метилацетата и разделения уксусной кислоты и метилового спирта. Саката (酢酸メチルの加水分解による酢酸及びメタノールの分離装置.坂田四夫). Японск. пат. 424, 27.01.53

Приведена технологич. схема разделения CH_3OH и CH_3COOH, получаемых при гидролизе метилацетата (I). Смесь паров CH_3OH и I отделяют от водн. CH_3COOH и конденсируют. Фракционной перегонкой конденсата отделяют CH_3OH от I, который возвращают в процесс. Водн. CH_3COOH концентрируют, причем пары воды используют для подогрева в теплообменнике смеси CH_3OH и I. В. Уфимцев

52354 П. Получение двуосновных кислот из ненасыщенных жирных кислот. Кобаяси, Миядзаки (不飽和脂肪酸より二鹽基性酸の製造法・小林正,宮崎昭治) [工業技術院長, Когё гидзюцу интё]. Японск. пат. 5079, 14.08.54

Улучшены условия р-ции получения азелаиновой к-ты (I) окислением олеиновой к-ты (II) или смеси ненасыщ. жирных к-т озоном. Изучение влияния т-ры и конц-ии озона при получении I дало возможность более эффективно проводить озонирование II, разложение озонидов, окисление альдегидов и уменьшить образование побочных продуктов. Озонирование I озонированными кислородом (ОК) или воздухом с конц-ией O_3 4—5% наиболее полно проходит при т-ре $\sim$50°; для разложения озонидов требуется нагревание при 80—120° в течение 1 часа; окисление альдегидов происходит при пропускании ОК или воздуха с содержанием озона 0,01—1% при 40—100°. Для разложения перекисей реакционную смесь нагревают до 80—120° в присутствии катализаторов (водн. р-ры солейметаллов). Образовавшиеся двуосновные к-ты (главный компонент — I) и одноосновные к-ты (главный компонент — пеларгоновая к-та) выделяют экстракцией и перегонкой. В 300 *г* жирных к-т, выделенных из китового жира (йодное число 70,1, кислотное число 203) при 40° пропускают ОК, содержащий 4—5% озона, в течение 24 час. со скоростью 0,27 *л/мин*, разлагают озониды нагреванием при 90—110° в течение 1 часа, получают 339 *г* масла. В 300 *г* этого масла пропускают 8 час. ОК (конц-ия O_3 0,25%) при 50—70° со скоростью 0,5 *г/мин*, получают 300 *г* продуктов окисления, прибавляют в отношении 1 : 1 катализатор (0,01 н. водн. $MnCl_2$ + +0,05 н. водн. HCl), перемешивают 1 час. при 90—100° и оставляют для расслаивания; 250 *г* полученного масла перегоняют при 17 *мм* рт. ст., получают следующие фракции: 26 *г*, т. кип. $<$120°; 51 *г*, т. кип. 120—150°; 23 *г*, т. кип. 150—180°. Оставшееся масло извлекают большим кол-вом горячей воды, получают 76 *г* неочищ. I, из р-ра катализатора выделяют 4,3 *г* I; выход неочищ. I, считая на исходную ненасыщ. к-ту, 33%; кроме того выделяют пеларгоновую к-ту (выход 20%) и жирные к-ты C_7 — C_{11} (выход 10%). В. Каратаев

52355 П. Способ получения эфиров монофторуксусной кислоты. Эгасира, Осака, Китано (モノフルオール酢酸エステルの製造法.江頭二三男, 大阪太一郎, 北野尙男) [橋本左內, 野津龍三郎, Хасимото Саман, Ядзу Рюсабуро]. Японск. пат. 8269; 8270, 15.12.54

Эфиры монофторуксусной к-ты (I, к-та) с алифатич. одноатомными спиртами, содержащими $>$3 атомов С, или многоатомными спиртами, получают р-цией I или ее щел.-зем. соли с указанными спиртами в присутствии минер. или органич. к-ты, являющейся более силь-

ной к-той, чем I. Получены эфиры I с пропиловым, бутиловым, амиловым, гексиловым, октиловым, дециловым и другими спиртами, а также с этиленгликолем, диэтиленгликолем, триэтиленгликолем, гексаметиленгликолем, глицерином и другими гликолями. При 35° смешивают 49,5 *г* I (d^{35} 1,38—1,39) с 100 *мл* *н*-C_4H_9OH, полученный р-р охлаждают до т-ры ~20° и прибавляют к нему при перемешивании смесь 200 *мл* *н*-C_4H_9OH и 50 *мл* H_2SO_4 (*d* 1,84), поддерживая т-ру <90°; проводят р-цию 4 часа, верхний слой промывают водой, нижний слой выливают на лед, экстрагируют эфиром, экстракт соединяют с верхним слоем, сушат и перегоняют; выделяют *н*-$C_4H_9OOCCH_2F$, выход 90%, т. кип. 148—153°; после вторичной перегонки получают чистый эфир (*n* 1,3970, *d* 1,0229). К 1000 *г* измельченного $(FCH_2COO)_2Ca$ постепенно прибавляют 2550 *г* H_2SO_4 (*d* 1,84), подерживая т-ру ~200°, перемешивают 2,5 часа при 150—200°, охлаждают и прибавляют 1350 *г* технич. октилового спирта с т. кип. 175—213°, перемешивают 10 мин. при 50°, выливают реакционную смесь в воду, экстрагируют 1000 *мл* эфира. Экстракт сушат и фракционируют, получают 1270 *г* октилового эфира I, т. кип. 202—204°/400 *мм*; выделяют также немного гексилового эфира I, т. кип. 186—188°/760 *мм*, децилового эфира I, т. кип. 148—151°/20 *мм*, додецилового эфира I, т. кип. 172—175°/16 *мм*. К смеси 500 *г* I и 200 *г* $HOCH_2CH_2OH$ прибавляют 100 *мл* 85—88%-ной H_3PO_4, перемешивают 10 час. при 60°, охлаждают и выливают в воду, экстрагируют 500 *мл* эфира; выделяют $(FCH_2COOCH_2)_2$, выход 92%, т. кип. 136—139°/9 *мм*. В смесь 240 *г* I и 95 *г* глицерина, помещенную в серебряный сосуд, вводят 60 *г* безводн. HF, поддерживают т-ру 0° в течение нескольких часов, выливают реакционную смесь в воду, выделившееся масло промывают р-ром $NaHCO_3$ и затем извлекают эфиром; при перегонке получают 242 *г* полного эфира глицерина I, т. кип. 177—183°/5 *мм*. Из 250 *г* I и 100 *г* пентаэритрита в присутствии безводн. HF при т-ре от —10 до —5° получают 185 *г* соответствующего тетраэфира пентаэритрита, т. пл. 149° (из сп.). К смеси 78 *г* I и 95 *г* фурфурилового спирта прибавляют 10 *г* $HOSO_2Cl$, нагревают, не доводя до кипения, выливают жидкость в воду, экстрагируют эфиром; при перегонке получают 87 *г* фурфурилового эфира I, т. кип. 72—83°/5 *мм* (пат. 8269). Различные эфиры I получают р-цией метилового или этилового эфира I со спиртами или гликолями в присутствии щел. металлов, их солей или алкоголятов. К 1000 *г* $C_6H_5CH_2OH$, содержащего 18 *г* 43%-ного водн. KOH, при перемешивании быстро прибавляют 930 *г* FCH_2COOCH_3 (II), нагревают 3 часа при 165°, охлаждают, прибавляют 2000 *г* эфира, содержащего немного HCl, перемешивают, промывают экстракт водой, высушивают и перегоняют, получают 240 *г* $C_6H_5CH_2OCOCH_2F$, т. кип. 130—133°/20 *мм*. К 1000 *г* гексилового спирта, в котором растворено 5 *г* Na, при перемешивании прибавляют 1100 *г* $FCH_2COOC_2H_5$, нагревают 4 часа при 150°; получают 410 *г* гексилового эфира I, т. кип. 186—189°/250 *мм*. К р-ру 1,6 *г* Na в 25 *мл* абс. CH_3OH прибавляют 100 *г* глицерина, нагревают, удаляя CH_3OH, охлаждают, растворяют 2 *г* Na, прибавляют 300 *г* II, нагревают при 130° в колбе с колонкой (высота 1 *м*) в течение 5 час., причем отгоняется CH_3OH; после охлаждения перемешивают с 2%-ной HCl, экстрагируют эфиром; перегонкой выделяют 215 *г* полного глицеринового эфира I, т. кип. 170—180°/10 *мм*; в тех же условиях из 70 *г* аллилового спирта, 2 *г* Na и 95 *г* II получают 95 *г* аллилового эфира I, т. кип. 63—65°/50 *мм*; из 60 *г* пропаргилового спирта при 110° получают 81 *г* пропаргилового эфира I, т. кип. 52—56°/10 *мм*. Р-цией 100 *г* II, 150 *г* *трет*-C_4H_9OH и 25 *г* *трет*-бутилата Al (82°, 10 час.) получают 105 *г* *трет*-$C_4H_9OCOCH_2F$, т. кип. 40—42°/20 *мм* (пат. 8270).

В. Каратаев

52356 П. Метод получения эфиров акриловой кислоты. Сига, Цурута (アクリル酸エステルの製造法.志賀謹,鶴田德松)[新日本窒素肥料株式會社, Син нихон тиссо хирё кабусики кайся]. Японск. пат. 1274, 11.03.54

Синтез эфиров акриловой к-ты (I, к-та) р-цией спиртов с C_2H_2 и CO по способу Реппе требует длительного времени р-ции, применения безводн. спиртов и чистого NiJ_2. Предлагаются ускорители этой р-ции в виде добавок (1—2% от веса спиртов) органич. насыщ. или ненасыщ. к-т; в этом случае время р-ции сокращается вдвое и высокие выходы эфиров I получают при употреблении необезвоженных спиртов и продажного 70%-ного NiJ_2. В автоклав емк. 2 *л* помещают р-р 5 *г* продажного NiJ_2 в 222 *г* бутанола и 2 *г* кротоновой к-ты, вытесняют воздух N_2 и вводят равные кол-ва CO и C_2H_2 под давл. 30 *ат*; встряхивают и нагревают до 170—180°; после снижения давления снова вводят смесь CO и C_2H_2; через 2 часа заканчивают р-цию и полученную жидкость перегоняют, выделяют 320 *г* 90%-ного бутилового эфира I, выход 75%, т. кип. 140—147°. В тех же условиях при р-ции CO, C_2H_2, 200 *г* 95%-ного C_2H_5OH и 5 *г* NiJ_2 в присутствии 2 *г* масляной к-ты при продолжительности р-ции 3 часа получают этиловый эфир I с выходом 78%. При р-ции CO, C_2H_2, 264 *г* амилового спирта и 5 *г* NiJ_2 в присутствии 2 *г* HCOOH в течение 3 час. получают амиловый эфир I с выходом 80%; в отсутствие HCOOH р-цию следует вести 8 час.

В. Каратаев

52357 П. Способ получения эфиров, амидов или нитрилов α-галоидакриловых кислот из соответствующих эфиров, амидов или нитрилов α,α-или α, β-дигалоидпропионовых кислот. Анспон (Verfahren zur Herstellung von Estern, Amiden oder Nitrilen der α-Halogenacrylsäuren aus den entsprechenden α,α-oder α,β-Dihalogenpropionsäure-estern-amiden oder nitrilen. Anspon Harry Davis) [General Anilin & Film Corp.]. Пат ФРГ 883891, 4.08.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 34, 8030 (нем.)]

Эфиры, амиды или нитрилы α-галоидакриловых к-т получают дегидрогалоидированием соответствующих производных дигалоидпропионовых к-т, содержащих ≥1 атома галоида в α-положении, действием щелочи в смеси воды со смешивающимся с водой органич. р-рителем (9 : 1 — 1 : 9) при нагревании. По другому способу на соответствующие производные α,α-или α,β-дигалоидпропионовых к-т действуют р-ром щел., щел.-зем. или NH_4-соли поликарбоновой к-ты, где нейтрализованы по крайней мере две COOH-группы. Очистку эфиров α-хлоракриловой к-ты производят вымораживанием, пока не выпадет 50—95% твердых в-в. $ClCH_2CHClCOOCH_3$ нагревают 1,5 часа с CH_3COONa в смеси воды с *изо*-C_3H_7OH, получают $CH_2{=}CClCOOCH_3$, т. кип. 20—23°/8 *мм*. $CH_2ClCHClCOOC_6H_{13}$ дает $CH_2{=}CClCOOC_6H_{13}$, т. кип. 65—68°/2 *мм*. Получены *изо*-$C_3H_7OOCCCl{=}CH_2$, т. кип. 53—55°/20 *мм*, $CH_2{=}ClCOOCH_2CH{=}CH_2$, т. кип. 67 — 70°/20 *мм*. Из соответствующих эфиров и амидов α,β-дихлорпропионовой к-ты могут быть также получены: этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый, изоамиловый, *н*-гексиловый, октиловый, лауриловый, октадециловый, глицериновый, сорбитовый, маннитовый, фениловый, крезиловый, резорциловый, нафтиловый, бензиловый, фенхиловый, металлиловый, кротиловый, олеиловый, хлораллиловый, фурфуриловый эфиры, β-оксиэтиламид, циклогексил-, циклогексилметил-, бензил- и бензилметиламид, анилид, морфолид и пиперидид α-хлоракриловой к-ты.

Б. Дяткин

52358 П. Способ выделения цианистого водорода. Дрейк, Стоу, Браусек (Verfahren zur Gewinnung von Cyanwasserstoff. Drake Lewis R., Stowe Stephen C., Broucek

Kenneth F.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 933687, 29.09.55

Содержащие HCN газообразные смеси обрабатывают (лучше противотоком) жидким при ~20° р-рителем общей ф-лы RCONRR, где R—H или алкил с 1—4 атомами C, причем, по меньшей мере, один из R алкил. В частности, применяют $HCONHCH_3$, $HCON(CH_3)_2$, $HCON(CH_3)(C_2H_5)$, $HCONHC_2H_5$, $HCON(C_2H_5)_2$, $HCON(C_3H_7)_2$, $HCON(C_4H_9)_2$, $CH_3CON(CH_3)_2$, $CH_3CONHC_2H_5$, $CH_3CON(C_2H_5)_2$. Эти соединения образуют 2-н. р-ры HCN с парц. давлением паров HCN ~16—33 *мм* при 25°. Так, газообразную смесь из 94% N_2 и 6% HCN промывают $HCON(CH_3)_2$ при ~20° в колонне со скоростью, обеспечивающей практически полное поглощение HCN р-рителем. Получаемый 7%-ный р-р HCN нагревают в колонне и улетучивающиеся пары HCN охлаждают до т-ры сжижения. Выделенный HCN составляет 95% содержащегося в исходной смеси и ~97% содержавшегося в диметилформамидном р-ре.

Я. Кантор

52359 П. Непрерывный способ получения хлористого циана. Хюмер (Sätt vid kontinuerlig framställning av klorcyan. Huemer H.) [Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler]. Швед. пат. 151933, 18.10.55

Хлористый циан (I) получают по ур-нию: $Cl_2 + HCN = ClCN + HCl$. Хлор непрерывно вводят в нижнюю часть реакционной колонны (РК), по которой при постоянной т-ре стекает р-р HCN. Газы, выходящие из верхней части РК, промывают водой в скруббере, расположенном над РК, при этом основная часть I остается непоглощенной. Способ характеризуется тем, что циркуляционным насосом быстро перекачивают очень разб. р-р, имеющий постоянную конц-ию HCN, из нижней части РК в ее верхнюю часть, подавая в колонну HCN и Cl_2 в примерно эквимолярных кол-вах. Промывную воду, выходящую из скруббера, возвращают в РК. Часть жидкости, циркулирующей в РК, непрерывно отбирают в перегонную колонну, в которой отгоняют HCN и I, возвращаемые в головную часть РК. Кубовый остаток, состоящий из разб. HCl, выводят из процесса. Приведена технологич. схема.

Л. Крюкова

52360 П. Способ получения алкилнитритов. Трейси (Process and resulting compositions. Treacy John C.). Пат. США 2739166, 20.03.56

Алкилнитриты (I) получают р-цией NO_2-газа (конц. или разб., вплоть до 1—2%-ного) с одноатомными алифатич. спиртами при т-ре ≤30°. Образующиеся I содержат примеси неустановленного строения и могут быть очищены перегонкой. Напр., барботируют NO_2 в CH_3OH при 25—30° до тех пор, пока NO_2 не появится над р-ром. Отгоняющийся по мере образования CH_3ONO конденсируют в ловушке, охлаждаемой сухим льдом. Аналогично проводят р-цию с *изо*-C_3H_7OH и *изо*-C_4H_9OH, нормальным, вторичным и *трет*-C_4H_9OH, причем пропускание газа прекращают после поглощения 0,75 моля NO_2 на 1 моль спирта, после чего т-ра (самопроизвольно или подогревом) доводится до 70—75°, причем отгоняются I. Аналогично могут быть получены этил-, *н*-пропил-, амил-, гексил-, октил-, децил- и другие I. Продукты применяются (предпочтительно без очистки) в качестве добавок к дизельному топливу.

Б. Дяткин

52361 П. Способ получения оксиминоацетона. Кораор (Process for preparing oximinoacetone. Coraor George R.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2731499, 17.01.56

1 моль алкилнитрита, содержащего ≥3 атомов C (в частности, 1 моль изопропилнитрита (I), обрабатывают при т-ре между 0 и 70° (в случае I между 0 и 30°) ≥2 молями ацетона (II) в присутствии 0,05 моля HCl на 1 моль нитрита. Процесс может быть непрерывным и дает высокие выхода весьма чистого продукта. Так, в перемешиваемый и охлажд. льдом р-р 465 *г* II и 5 *мл* конц. HCl вводят по каплям 178,4 *г* I (все. соотношение HCl:I=0,030 : 1; мол. соотношение II : I = 4:1) и после отгонки образовавшегося *изо*-C_3H_7OH и непрореагировавшего II под пониженным давлением получают 164 *г* (94% от израсходованного I) оксиминоацетона, т. пл. 61—64° (64—64,5° после перекристаллизации из сп.+ + петр. эф.). Приведено еще 4 примера. Оксиминоацетон является исходным в-вом для синтеза 2,5-диметилпиперазина.

Я. Кантор

52362 П. Способ производства аминов (Process for the production of amines) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 728702, 27.04.55

Амины получают р-цией алифатич. или циклоалифатич. альдегидов (насыщ., ненасыщ., окси- и диальдегидов), лучше разб. низкокипящим р-рителем (напр., спиртом или углеводородом), с NH_3 или первичными или вторичными аминами при т-ре <0° и дальнейшим гидрированием смеси в жидой фазе при повышенных т-ре и давлении, лучше в присутствии катализаторов, содержащих Ni или Co. Процесс может быть периодическим или непрерывным. Р-р C_2H_5CHO в CH_3OH обрабатывают NH_3 при —15°, добавляют Ni-катализатор и под давлением пропускают H_2; смесь при нагревании дает $C_3H_7NH_2$. Указанным методом из продукта оксосинтеза, содержащего 62% C_7-альдегида и 38% C_6-углеводорода, получают первичный C_7-амин и дигептиламин: из метилэтилакролеина образуется 2-метилпентиламин и некоторое кол-во C_3H_7OH; альдоль, полученный из C_2H_5CHO, дает гексаноламин и $C_3H_7NH_2$; обработкой C_2H_5CHO пропиламином получают $(C_3H_7)_2$-NH. Охлажд. до —10° р-р C_3H_7CHO в CH_3OH обрабатывают NH_3, затем гидрируют при повышенных т-ре и давлении; образуется смесь первичного и вторичного бутиламина. Трициклодеканметилальдегид, полученный оксосинтезом из дициклопентадиена, при обработке NH_3 (—5°) и последующем гидрировании дает трициклодеканметиламин. Обработанный таким способом камфенальдегид, полученный оксосинтезом из камфена, дает камфенметиламин.

И. Шалавина

52363 П. Производство этилендиамина (Production of ethylene diamine) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 735779, 31.08.55

$(H_2NCH_2)_2$ получают р-цией $(ClCH_2)_2$ (I) с водн. NH_3 (конц-ия >35%) под давлением и при повышенной т-ре. Так, смесь водн. NH_3 и I пропускают под давлением через систему нагретых никелевых труб. Избыточный NH_3 удаляют из реакционной смеси в колонне под давлением, после разбавления водой прибавляют к реакционной смеси NaOH, отделяют NaCl и фракционированием выделяют гидрат $(H_2NCH_2)_2$, и полиэтиленполиамин. Можно осуществлять непрерывный процесс, если брать I в таком кол-ве, чтобы он растворялся в применяемом водн. NH_3.

В. Смит

52364 П. Получение диаминов из додекандиона-2,11 и тетрадекандиона-2,13 (Preparation of diamines from 2,11-dodecanedione and 2,13-tetradecanedione) [Du Pont de Nemours & Co. E. I.]. Англ. пат. 737423, 28.09.55

При р-ции додекандиона-2,11 или тетрадекандиона-2,13 с H_2 и NH_3 образуются додекандиамин-2,11 или тетрадекандиамин-2,13, из которых р-цией с диметилоксалатом получают светоустойчивые полиоксамиды.

И. Шалавина

52365 П. Способ получения нитрилов. Брендстрем (Sätt att framställa nitriler. Brändström A. E.) [AB Pharmacia]. Швед. пат. 155114, 10.07.56

Нитрилы общей ф-лы $RR'R''CCH_2CH_2CN$, где R, R' и R″— алкилы, содержащие ≤3 атомов C в каждой группе, получают, нагревая галогениды общей ф-лы

RR′R″ CCH_2CH_2X, где X — галоид, напр. Cl или Br, с цианидом щел. металла, напр. NaCN, в присутствии гидроксилсодержащего в-ва, растворяющего цианид, напр., гликолей или полигликолей. В колбе емк. 5 *л* кипятят 8 час. при перемешивании смесь 825 *г* $(CH_3)_3$-CCH_2CH_2Br (I), 1500 *мл* спирта и р-ра 300 *г* NaCN в 400 *мл* воды, спирт отгоняют через колонну, остаток перегоняют с водяным паром. Органич. слой встряхивают с равным объемом конц. HCl, сушат Na_2SO_4 и перегоняют. Получают 369 *г* $(CH_3)_3CCH_2CH_2CN$ (II), т. кип. 53—55°/7 *мм*. Из 165 *г* I, 175 *мл* CH_3OH и р-ра 60 *г* NaCN в 80 *мл* воды получают 45 *г* II, т. кип. 58—60°/9 *мм*; из 1500 *мл* этиленгликоля, 300 *г* NaCN и 825 *г* I получают 495 *г* II, т. кип. 57—59°/8 *мм*; из 600 *г* $(CH_3)_3CH_2CH_2Cl$ в присутствии этиленгликоля получают 475 *г* II; из 181 *г* $C_2H_5(CH_3)_2CCH_2CH_2Cl$, 84 *г* NaCN и 420 *мл* полиэтиленгликоля (мол. в ~300), нагревая смесь 1,5 часа при 144—180°, получают 136 *г* $C_2H_5(CH_3)_2$-CCH_2CH_2CN, т. кип. 76—80°/8 *мм*; из 148 *г* C_2H_5-$(CH_3)_2CCH_2CH_2Cl$, 60 *г* NaCN и 300 *мл* полиэтиленгликоля получают 110 *г* $C_2H_5(CH_3)_2\ CCH_2CH_2CN$, т. кип. 93—95°/12 *мм*. Получаемые нитрилы являются полупродуктами. Б. Фабричный

52366 П. Способ присоединения цианистого водорода с использованием содержащих HCN комплексов (Hydrogen cyanide-containing complexes and process of hydrogen cyanide addition employing same) [Monsanto chemical Co.]. Англ. пат. 730209, 18.05.55

Патентуются комплексы строения $2HCN\cdot HCON(CH_3)_2$; $2HCN\cdot CH_3CON(CH_3)_2$ и $HCN\cdot CH_3CON(CH_3)_2$, которые присутствуют в смеси диметилациламидов с HCN и могут быть использованы для присоединения HCN к ненасыщ. соединениям: моно- и диолефинам, ацетилену и ацетиленовым углеводородам ф-лы $CH{\equiv}CR$ (R — алкил с 1—4 атомами C), хинонам и ненасыщ. альдегидам, кетонам, к-там, нитрилам. Для р-ции могут быть использованы: винилацетилен, акрилонитрил (I), 1-цианбутадиен-3, метилвинилкетон, окись мезитила, акролеин, кротоновый альдегид, акриловая к-та, метилметакрилат, малеиновая к-та, диэтилфумарат, винилацетат, винилформиат, бутадиен, циклопентадиен и циклогексадиен. Р-цию проводят при атмосферном или повышенном давлении, лучше при нагревании; в качестве катализаторов можно использовать неорганич. основания, металлы или соли металлов, органич. амины или их четвертичные соли. Диметилациламиды и HCN можно прибавлять к ненасыщ. в-вам каждый в отдельности. Так, I и HCN прибавляют к смеси $HCON(CH_3)_2$ и $(C_2H_5)_3N$, перегонкой выделяют динитрил янтарной к-ты. Аналогично присоединением HCN к C_2H_2 получают I, из винилацетилена получают 1-цианбутадиен-1,3 и 2,3-дицианбутилен-2, из винилацетата—ацетат нитрила молочной к-ты, из 1-циклогексенилацетата — ацетат 1-цианциклогексанола, из метилвинилкетона — нитрил левулиновой к-ты, из этилового эфира пропиоловой к-ты — этиловый эфир 2-цианакриловой кислоты. В. Смит

52367 П. Способ получения алифатических и арилалифатических дикарбоновых кислот, содержащих серу, и их солей. Хаусман, Бёймлер, Грефингер (Verfahren zur Herstellung von aliphatischen oder araliphatischen Dicarbonsäuren oder deren Salzen. Haussmann Hans, Bäumler Rudolf, Cräfinger Gerhard) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G]. Пат. ФРГ 920247, 18.11.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 18, 12532 (англ.)]

Лактоны или лактонообразные соединения, которые могут содержать ароматич. радикалы (γ-бутиро-, γ-валеро-, α-метил-γ-бутиро-, δ-валеро-, δ-капро-, кротосиметилбутиролактоны, фталид, кумарины или оксикумарины) нагревают в безводн. среде в жидкой фазе с кислыми сульфидами щел. металлов. Р-ция идет по схеме: $CH_2CH_2CH_2COO$ (замкнутое кольцо) $+ KSH \rightarrow KOOC(CH_2)_3SH \rightarrow$ $\rightarrow KOOC(CH_2)_3SK.\ CH_2CH_2CH_2COO$ (замкнутое кольцо) $+ KOOC(CH_2)_3SK \rightarrow$ $\rightarrow S[(CH_2)_3COOH]_2$ (I). 72 *г* безводн. KSH и 86 *г* γ-бутиролактона кипятят при 150—190°, пока выделяется H_2S. После прекращения экзотермич. р-ции растворяют смесь в 100 *мл* воды и подкисляют 100 *г* 50%-ной H_2SO_4. Осадок K_2SO_4 удаляют, маслянистую I экстрагируют эфиром. Из экстракта выделяют неочищ. I, выход 95%, кислотное число 515. Кристаллизацией из C_6H_6 получают чистую I, выход 75%, т. пл. ~99°, кислотное число 535. В. Смит

52368 П. Способ производства аминоспиртов (Process for the production of amino alcohols) [Ruhrchemie A.-G.]. Англ. пат. 734050, 20.07.55

Аминоспирты получают гидролизом хлоргидратов хлорированных алкиламинов, который проводят кипячением 1 ч. исходного в-ва с 5—100 ч. воды под давлением в течение 1—20 час. при 50—200°. Свободные аминоспирты выделяют добавлением сильного основания, напр., NaOH, KOH или $Ca(OH)_2$ и перегонкой в вакууме или отгонкой HCl, образующегося в процессе р-ции, с последующим добавлением сильного основания. В качестве побочных продуктов образуется немного алкениламинов и аминов, содержащих 2 OH-группы или кетогруппу. *н*-Бутиламин нейтрализуют HCl и хлорируют при УФ-облучении; образующийся HCl отгоняют, остаток гидролизуют водой при 150°, добавляют NaOH и перегоняют свободный 4-аминобутанол. Р-р *н*-амиламина в CCl_4 нейтрализуют HCl, затем хлорируют в присутствии актиничного света; р-ритель отгоняют, остаток гидролизуют указанным методом и выделяют 5-аминопентанол, который может быть также получен гидролизом хлоргидрата 5-хлор-1-аминопентана водой при 150° и дальнейшей обработкой, как указано выше. *н*-Гексиламин превращают в хлоргидрат, хлорируют как в предыдущем случае, остаток кипятят с водой; после нейтр-ции продукта перегонкой выделяют 6-аминогексанол. Аминоспирты используют в произ-ве алкидных смол или других полимерных продуктов. И. Шалавина

52369 П. Производство аминокислот и промежуточных продуктов их синтеза. Линколн (Production of amino-acids and intermediates therefor. Lincoln James) [Camille Dreyfus]. Канад. пат. 517 455, 11.10.55

Эфиры формиламинокислот, у которых формиламиногруппа отделена от этерифицируемой карбоксильной группы более, чем одним атомом C (напр., этиловые эфиры α,α-диалкил-β-формиламинопропионовых к-т), получают гидрированием эфиров цианзамещ. к-т (напр., этиловых эфиров диалкилциануксусных к-т) при 60—120° и повышенном давлении H_2, в присутствии эфира муравьиной к-ты и скелетного Ni или Co. Патентуется этиловый эфир формиламинотриметилуксусной к-ты. О. Чернцов

52370 П. Способ получения алифатических аминокислот. Марцин (Verfahren zur Herstellung von Aminofettsäuren. Marzin Adolf). Пат. ГДР 11471, 9.04.56

Аминокислоты (АК) получают из смеси жирных к-т (ЖК), содержащих ⩾5 атомов C, или из функциональных производных ЖК, нитруя их парами HNO_3 или NO_2 при 100—200° (нитрование желательно проводить примерно на 50%), нитросоединения восстанавливают обычным способом, лучше каталитич. гидрированием, напр., над скелетным Ni при т-ре <150° в присутствии NH_3. Получают смесь АК, содержащих NH_2-группу в различных положениях к COOH-группе; α-аминокислоты отсутствуют. 600 ч. смеси ЖК с 7—9 атомами C, имеющей кислотное число (КЧ) 383, полученной при окислении парафина, нагревают в аппарате для

нитрования, туда же в течение 2—3 час. прибавляют 390 ч. конц. HNO_3 (*d* 1,52), поддерживая указанную т-ру. В конце процесса возможно вспенивание. Продукт нитрования смешивают с 1—2-кратным объемом воды, водн. слой отделяют, продукт промывают водой. Выход 630 ч., содержание N 3,7%. При длительном стоянии продукта выделяется ~10 ч. дикарбоновых к-т (КЧ 740), которые отделяют. Продукт этерифицируют избытком *н*-C_4H_9OH до тех пор, пока КЧ не будет <1. Продукт перегоняют в вакууме, отбирая фракцию с т. кип. 91—170°/1—2 *мм*. Выход 599 ч., содержание N 3,5%. 130 ч. полученной фракции растворяют в 260 ч. CH_3OH, насыщ. NH_3, помещают во вращающийся автоклав, прибавляют 5% скелетного Ni, нагнетают H_2 до 50 *ати*, медленно нагревают до 150° и по мере поглощения подкачивают H_2. После отделения Ni и отгонки CH_3OH и NH_3 продукт омыляют нагреванием с конц. HCl, разбавляют 5-кратным кол-вом воды, отделяют слой масла. Упариванием водн. слоя получают с выходом ~50% смесь хлоргидратов АК в виде бледно-желтого сиропа, содержащего 47,78% C, 8,79% H, 18,56% Cl и 7,29% N. Из хлоргидратов АК обычным способом, напр. прибавлением спиртовой щелочи, получают свободные АК или их лактамы. Б. Фабричный

52371 П. Способ получения эфиров ациламинокарбоновых кислот. Бауэр, Кёнен (Verfahren zur Herstellung von Alycaminocarbonsäureestern. Bauer Dieter, Coenen Max) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 942864, 9.05.56

Эфиры ациламинокарбоновых к-т, содержащих >2 атомов C между NH_2- и COOH-группами, получают этерификацией избытком спирта при нагревании кислого р-ра лактама, содержащегося в реакционном р-ре после бекмановской перегруппировки соответствующего оксима, и последующим взаимодействием полученной реакционной смеси (без выделения промежуточных продуктов) с эквивалентным кол-вом ацилирующего агента в присутствии связывающих к-ту в-в. 113 ч. циклогексаноноксима обрабатывают 150 ч. 65%-ного олеума в присутствии 150 ч. жидкого SO_2, затем SO_2 испаряют, к остатку прибавляют 300 ч. CH_3OH и нагревают 15—20 час. при 90°. По охлаждении полученную смесь приливают по каплям одновременно с р-ром 100 ч. хлорангидрида терефталевой к-ты (I) в 400 ч. дихлорэтана (II) при размешивании (т-ра <5°) к р-ру 320 ч. соды в 2500 ч. воды с добавлением 0,1—1% смачивающего средства, размешивают еще 1 час при 20°, отфильтровывают и промывают водой 182 ч. метилового эфира терефталил-*бис*-(ω-аминокапроновой к-ты), т. пл. 165°, может быть перекристаллизован из $HOCH_2CH_2OC_2H_5$. При использовании 108,5 ч. $ClCOOC_2H_5$ (вместо I), извлечением реакционной смеси II и удалением р-рителя, получают 175 ч. $C_2H_5CONH-(CH_2)_5COOCH_3$, т. кип. 132—134°/0,05 *мм*. 127 ч. смеси изомерных метилциклогексаноноксимов перегруппировывают 150 ч. 65%-ного олеума в присутствии 150 ч. жидкого SO_2, после испарения SO_2 и прибавления 300 ч. CH_3OH нагревают 15—20 час. при 90°, по охлаждении ацилируют 100 ч. I, извлекают II и удалением II выделяют 180 ч. метилового эфира терефталил-*бис*-(С-метил-ω-аминокапроновой к-ты), воскообразная масса. Получаемые эфиры пригодны в качестве промежуточных в-в (напр., для получения продуктов поликонденсации), а также пластификаторов для пластич. масс (напр., ацетилцеллюлозы и поливинилхлорида). В. Уфимцев

52372 П. Способ получения иминоэфиров. Хехельхаммер (Verfahren zur Herstellung von Iminoäthern. Hechelhammer Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 948973, 13.09.56

Иминоэфиры получают р-цией р-ров первичных или вторичных амидов карбоновых к-т со сложными эфирами хлормуравьиной к-ты, причем последние целесообразно применять в эквивалентном кол-ве или небольшом избытке. Смесь 45 ч. формамида и 110 ч. $ClCOOC_2H_5$ (I) в 100 ч. сухого C_6H_6 сильно размешивают при 20°; при умеренном разогревании с выделением CO_2 выделяется легко разлагающийся хлоргидрат формиминоэтилового эфира, который отфильтровывают и промывают C_6H_6; 59 ч. ацетамида и 120 ч. I при размешивании нагревают 30 мин. при 50°, смешивают с 50 ч. эфира и отфильтровывают хлоргидрат ацетиминоэтилового эфира; при внесении его в 100 ч. 50%-ного р-ра поташа выделяют ацетиминоэтиловый эфир, т. кип. 90—94°. К р-ру 113 ч. капролактама (II) в 400 ч. C_6H_6 прибавляют 108,5 ч. I, после 12 часового размешивания (выделяется CO_2) отфильтровывают хлоргидрат *о*-этилкапролактима, обработкой которого р-ром поташа выделяют *о*-этилкапролактим, т. кип. 83°/26 *мм*. К р-ру 113 ч. II в 300 ч. C_6H_6 прибавляют 107,5 ч. бутиленгликоль-*бис*-хлормуравьиного эфира, размешивают 12 час., отфильтровывают и промывают C_6H_6 хлоргидрат *o,o'*-бутилен-*бис*-капролактима, который переводят в *o,o'*-бутилен-*бис*-капролактим, т. кип. 140—145°/0,2 *мм*, т. пл. 66°. 42,5 ч. хлоргидрата капролактимхлормуравьиного эфира растворяют с 22,6 ч. II в 60 объемн. ч. C_6H_6 и 6 час. слабо кипятят, отфильтровывают и промывают C_6H_6 хлоргидрат *о*-*бис*-капролактима, который переводят в *о*-*бис*-капролактим, т. кип. 108°/0,4 *мм*. Получаемые иминоэфиры являются промежуточными продуктами для получения средств для борьбы с вредителями, пластификаторов и пластических масс. В. Уфимцев

52373 П. Способ получения уретан- или мочевинасульфохлоридов. Граф (Verfahren zur Herstellung von Urethan- bzw. Harnstoffsulfochloriden. Graf Roderich) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 931467, 8.08.55

Способ состоит в обработке хлорангидрида N-карбонилсульфаминовой к-ты $OCNSO_2Cl$ (I), который получают из SO_3 и ClCN по пат. 928896 (см. РЖХим, 1956, 62766), при охлаждении и перемешивании эквимолярным кол-вом соединения с одной или несколькими окси-, тио- или аминогруппами. Спирты и тиоспирты дают соответственно уретан- или тиоуретансульфохлориды ф-л $R(-OCONHSO_2Cl)_n$ и $R(-SCONHSO_2Cl)_n$, а амины — мочевина сульфохлориды ф-лы $R(-NR'CONH-SO_2Cl)_n$ (R — органич. радикал, R' — органич. радикал или H, а *n* — целое число). Во многих случаях, во избежание чрезмерно бурной р-ции, лучше применять компоненты р-ции в виде р-ров в инертном р-рителе (C_6H_6, C_6H_5Cl, тетрагидронафталин). 141,5 вес. ч. I обрабатывают при перемешивании и охлаждении 32 вес. ч. CH_3OH так, чтобы во время добавления первой половины CH_3OH т-ра р-ции была ~20°, во время добавления второй половины CH_3OH т-ре р-ции дают повыситься до т-ры плавления образующегося метилового эфира N-сульфохлоридкарбаминовой к-ты (II, к-та), который при охлаждении реакционной смеси затвердевает в кристаллич. массу с т. пл. 70°; т. кип. ~115°/4 *мм* (с небольшим разложением). Соблюдение указанных температурных условий не обязательно при обработке (с перемешиванием) 141,5 вес. ч. I в 500 вес. ч. C_6H_6, 46 вес. ч. C_2H_5OH, разб. C_6H_6. Реакционную смесь охлаждают снаружи или за счет р-рителя, стекающего из обратного холодильника. Этиловый эфир II (т. пл. 50°) выделяют с колич. выходом отгонкой р-рителя. Аналогично получены следующие эфиры II: *н*-пропиловый, т. пл. 51°, изопропиловый, т. пл. 69°, *н*-бутиловый, т. пл. 39°, 2-хлорэтиловый, т. пл. 57—58°, аллиловый, т. пл. 20—25°, *н*-додециловый, т. пл. 61°, циклогексиловый, т. пл. 83°, фениловый, т. пл. 107°, 4-хлорфениловый, т. пл. 118°, 4-нитрофениловый, т. пл.

116—118° и бензиловый, т. пл. 77—78°; N-фенилмочевина-N′-сульфохлорид, т. пл. 105—115°, N-(4-этоксифенил)-мочевина-N′-сульфохлорид, т. пл. 120—130°, S-фениловый и S-бензиловый эфиры N-сульфохлоридтиокарбаминовой к-ты, т. пл. 108° и 89° соответственно, циклогексилкарбамид-N-сульфохлорид (вязкая жидкость), $ClSO_2NHCOO(CH_2)_6OCONHSO_2Cl$, т. пл. 110—113° и o-$C_6H_4(OCONHSO_2Cl)_2$, т. пл. 164°. Соединения можно применять как полупродукты в произв-ве вспомогательных текстильных в-в, красителей, лекарственных в-в, инсектицидов и др. и в большинстве случаев, благодаря их высокой реакционной способности, без выделения из реакционной смеси. Я. Кантор

52374 П. Производство гексаорганозамещенных дисилилметиленов. Гудуин (Production of hexaorganodisilmethylenes. Goodwin John T., Jr.) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 523680, 10.04.56

Соединения общей ф-лы $R_3SiCH_2SiR_3$, где R — алкил, напр. метил или моноциклич. арил, получают р-цией жидкого R_3SiCH_2X (X — Cl или Br) с жидким R_3SiX в присутствии щел. металла. Напр., R_3SiCH_2-SiR_3 смешивают с R_3SiCH_2X, а затем добавляют щел. металл. В. Смит

52375 П. Дегидрохлорирование β-хлорпропилхлорсиланов. Пайнс, Йорк (Dehydrochlorination of β-chlorpropyl chlorosilanes. Pines Arthur N., York Edward R.) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2735860, 21.02.56

Метилвинилхлорсиланы получают дегидрохлорированием β-хлорпропилхлорсиланов, напр. β-хлорпропилтрихлорсилана (I), β-хлорпропилметилдихлор-, β-хлорпропилэтилдихлор-, и β-хлорпропилдиэтилмонохлорсиланов, нагреванием этих в-в при 160—210° в присутствии 5—40% (от веса Si-органич. соединения) изохинолина (II) или хлоргидрата II; выделяющийся при этом HCl выводят из сферы р-ции, а продукт р-ции в это время удаляют из реакционной массы фракционной перегонкой. Для получения чистого продукта в-во фракционируют еще раз. При непрерывном процессе исходное в-во вводят в р-цию с такой скоростью, с которой удаляется образующийся продукт из сферы р-ции; в этом случае для дегидрохлорирования больших кол-в β-хлорпропилхлорсиланов расходуется лишь немного II или хлоргидрата II. В перегонный куб емк. 250 *мл*, соединенный с загрузочным резервуаром и снабженный дистилляционной колонной (51 *см* × 1,9 *см*) со стеклянной насадкой, загружают ~20 *г* II и 165 *г* I и нагревают до кипения (т-ра в кубе ~168°). Выделяется HCl; отгоняющийся метилвинилтрихлорсилан поступает через ловушку, охлаждаемую сухим льдом, в приемник. I добавляют в реактор из загрузочного резервуара с такой скоростью, с какой продукт р-ции собирается в приемнике, так что уровень жидкости в реакторе остается приблизительно постоянным в течение всего процесса. За 13,5 час. из 406 *г* I получают 274 *г* продукта р-ции, который содержит 116 *г* метилвинилтрихлорсилана. И. Шалавина

52376 П. Способ получения оловоорганических соединений. Мак, Паркер (Verfahren zur Herstellung von organischen Zinnverbindungen. Mack Garry P., Parker Emery) [Advance Solvents Chemical Corp.]. Пат. ФРГ 915939, 2.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4224—4225 (нем.)]

Оловоорганические соединения общей ф-лы (RO)-$[Sn(R'')(R''')O]_nR'$, где (RO) — остаток спирта, R′ — тот же самый радикал, что и R, R″ и R‴ — одинаковые или различные алкилы или арильные остатки, *n* — степень полимеризации, получают обработкой в-в ф-лы $R''R'''SnX_2$ (X — галоид) в безводн. и не содержащем OH-групп р-рителе стехиометрич. кол-вом алкоголятов или спиртов в присутствии NH_3 или третичного амина с последующим отделением выпавшего галогенида и отгонкой р-рителя (т-ра во время р-ции и обработки должна быть ≤150°). 60,8 *г* $(C_4H_9)_2$-$SnCl_2$ растворяют в толуоле, обрабатывают при 0° 21,6 *г* CH_3ONa, нагревают 10 мин. при 80°, отфильтровывают NaCl и отгоняют р-ритель при 80° и уменьшенном давлении. Получают $CH_3O[Sn(C_4H_9)_2O]_{1,4}CH_3$, выход >95%, мол. в. 397,6, т. пл. 118—119° (из спирта или толуола). Продукт является стабилизатором для галоидсодержащих синтетич. смол. В. Смит

52377 П. Меркаптостибины и стабилизированные ими композиции (Dérivés mercaptoantimonieux et compositions stabilisées à l'aide de ces dérivés) [Metal & Thermit Corp.]. Франц. пат. 1100437, 20.09.55 [Chimie et industrie, 1956, **76**, № 3, 516 (франц.)]

Меркаптостибины получают р-цией окиси или галогенида Sb с меркаптанами, меркаптокарбоновыми к-тами или их эфирами и применяют в качестве стабилизаторов синтетич. смол. Я. Кантор

52378 П. Органические соединения свинца (Organolead compounds) [Ethyl Corp.]. Англ. пат. 719913, 8.12.54

Алкил- или арилзамещ. производные Pb, напр. $(CH_3)_4Pb$, $(C_2H_5)_4Pb$, $(C_3H_7)_4Pb$, $(CH_3)_2(C_2H_5)_2Pb$, $(C_2H_5)_3(CH_3)Pb$, $(C_6H_5)_4Pb$ и $(C_2H_5)_2(C_6H_5)_2Pb$, получают растворением смеси Pb с щел. или щел.-зем. металлом, либо сплава Pb с указанным металлом (напр., Pb — Na, Pb — K или Pb — Ca-сплав) в жидком NH_3 (1 — 1000, лучше 2 — 25 вес. ч. NH_3 на 1 ч. металла) и дальнейшей обработкой указанного р-ра алкилирующим и (или) арилирующим агентом, содержащим углеводородную группу, связанную с отрицательным радикалом, который может образовывать соль с щел. или щел.-зем. металлом (алкил- или арилхлориды, бромиды или йодиды, диалкилсульфаты и триалкилфосфаты, содержащие радикалы C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 или C_6H_5) при т-ре от —35 до 60° в течение 1—60 мин. Приведен пример получения $(C_2H_5)_4Pb$ и использованием Na—Pb-сплава. Л. Герман

52379 П. Способ получения циклопентена из дициклопентадиена (Procédé d'obtention du cyclopentène à partir du dicyclopentadiène) [Ruhrchemie A.-G.]. Франц. пат. 1107562, 3.01.56

Дициклопентадиен (I) превращают в газообразный циклопентадиен (II), который непрерывно пропускают в смеси с почти теоретич. кол-вом H_2 под давл. 1 *ати* над неподвижным катализатором гидрирования (предпочтительно над Ni- или Co-катализатором). Для превращения I в II его пропускают брызгами, нагретыми до 150—200°, через колонну с нагретыми до той же т-ры Fe-стружками или другой насадкой на Fe-основе, или пропускают (предпочтительно нагретым) через слой или колонну с нагретыми до 100—200° (предпочтительно 130—160°) алифатич. углеводородами с т-рой кипения на ~50° выше т-ры кипения I. Пары II перед каталитич. гидрированием пропускают через фракционную колонну с дефлегматором для отделения от увлеченного I. Алифатич. углеводороды лучше нагревать с помощью термосифона, что обеспечивает непрерывную циркуляцию их через колонну. Выход II в 1-м случае >95%, а во 2-м случае достигает 100%. Выход циклопентена (III) при гидрировании II под давл. 1 *ата* значительно превышает выход его в случае гидрирования II под повышенным давлением. Так, через нагретую до 120° вертикальную стеклянную трубку с внутренним диам. 23 *мм*, содержащую 150 *мл* Ni-катализатора, пропускают вместе с 10,5 *нл* H_2 пары II из установленного под трубкой испарителя, в который по каплям вводят 40 *мл/час* свежеприготовленного II. По выходе из трубки продукт р-ции охлаждают, собирают в приемник с длинным горлом и после термич. обработки (для димеризации непрореагировавшего II) перегоняют; получают 96%-ный III с выходом 90%)

считая на израсходованный II. При гидрировании 1,6 *кг* II в автоклаве при 80°/100 *ат* в присутствии 50 *г* Ni-катализатора до поглощения 80% потребного для насыщения двойной связи кол-ва H_2 (продолжительность 80 мин.) получают 94%-ный III с выходом 35%. Я. Кантор

52380 П. Способ получения циклогексена. Бинапфль (Verfahren zur Herstellung von Cyclohexen. Binapfl Josef) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950284, 04.10.56

Циклогексен (I) получают отщеплением воды от дициклогексилового эфира (II) в присутствии дегидратирующих в-в ($ZnCl_2$, H_3PO_4, конц. H_2SO_4 или лучше глины с активной поверхностью). Способ характеризуется тем, что II нагревают до 100—200° (лучше 120—175°) при нормальном или повышенном давлении. II является отходом при технич. получении циклогексанола и циклогексанона из циклогексиламина. Смесь 182 ч. II и 40 ч. Al-гидросиликата с активной поверхностью нагревают при перемешивании до 120—170°. В течение 30—40 мин. происходит дегидратация, одновременно в течение 1,5 часа отгоняют жидкость с т. кип. 80—84°/756 *мм*. От дистиллата отделяют 15 *г* воды. Фракционированием получают 132 ч. I, т. кип. 82—84°/755 *мм*, выход 80%. Применяя вместо Al-гидросиликата $ZnCl_2$ получают 130 ч. I, который является исходным в-вом для дальнейших синтезов, напр. для получения адипиновой к-ты. Б. Фабричный

52381 П. Получение пентаенов. Ислер (Manufacture of pentaenes. Isler Otto) [Hoffmann-La Roche Ltd]. Канад. пат. 512742, 10.05.55

Пентаены получают р-цией β-ионона с эфиром ф-лы $XCH_2C \equiv CC(CH_3) = CHCH_2OR$, где X — галоид, в частности Br, R — низший алкил, в частности CH_3, в присутствии Zn или Mg, с последующим селективным восстановлением образующегося 1-алкокси-3,7-диметил-9-циклогексенилнонадиен-2,8-ин-4-ола-7 H_2 над Pd и дегидратацией 1-алкокси-3,7-диметил-9-триметилциклогексенилнонатриен-2,4,8-ола-7 (I) нагреванием с дегидратирующим агентом, лучше в присутствии разбавителя. Дегидратацию I можно проводить, превращая I в галоидпроизводное действием галогенидов фосфора с последующим отщеплением галоидоводорода действием щел. агента. В. Смит

52382 П. Способ нитрования углеводородов. Грушке, Ладеман, Рибер (Verfahren zur Nitrierung von Kohlenwasserstoffen. Gruschke Hans, Lademann Rudolf, Rieber Martin) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 950006, 4.10.56

Способ нитрования алифатич. и циклоалифатич. углеводородов HNO_3 в газовой фазе характеризуется тем, что смесь продуктов р-ции быстро охлаждают введением воды или водн. р-ров в жидкой или парообразной форме. Вводимые в-ва не должны содержать O_2. Испаряют циклогексан и 50%-ную HNO_3, пары пропускают через змеевик, нагретый до 400°. В месте выхода газов в них впрыскивают брызги воды. Реакционные газы и воду охлаждают в холодильнике. Объем газов, не сконденсировавшихся при 10°, составляет 0,5 от объема газов, образующихся при осуществлении способа без охлаждения водой. Приведены примеры нитрования циклогексана с применением 10%-ного р-ра Na_2SO_4 и свободного от O_2 водяного пара с т-рой 110°. В последнем случае объем отходящих газов составляет $^1/_3$ от объема газов, образующихся без применения охлаждения. Б. Фабричный

52383 П. Метод получения дициклогексиламмонийнитрита. Уоктер, Стилман (Method for preparing dicyclohexylammonium nitrite. Wachter Aaron, Stillman Nathan) [Shell Development Co.]. Канад. пат. 510209, 15.02.55

Дициклогексиламмонийнитрит получают действием $MeNO_2$ (Me — NH_4 или щел. металл) на водн. р-р дициклогексиламина и фосфорной к-ты. Мол. соотношение амин: к-та: $MeNO_2$ — 2 : 1 : 2. Содержание твердого в-ва в реакционной массе должно составлять 25—40 вес.%. Л. Герман

52384 П. Способ получения гексахлорбензола. Шёйинг, Котлер (Verfahren zur Herstellung von Hexachlorbenzol. Scheuing Georg, Kottler August) [C. H. Boehringer Sohn.]. Пат. ФРГ 891841, 1.10.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 15, 10571 (англ.)]

Полихлорциклогексаны типа изомеров гептахлорциклогексана или гексахлорциклогексана (I) (кроме γ-I), получаемые хлорированием C_6H_6 или C_6H_5Cl, дают при обработке расплавленного в-ва хлором C_6Cl_6, причем отщепляется HCl. 500 *г* расплавленного I насыщают хлором при 180—220° до прекращения выделения HCl. Перекристаллизацией из кипящего C_6H_6 получают C_6Cl_6, выход ~100%, т. пл. 224—225°. В. Смит

52385 П. Способ очистки высших фенолов. Эттель (Způsob čištění vyšších fenolů. Ettel Viktor). Чехосл. пат. 83647, 03.06.55

Для очистки от примесей высокомолекулярные фенолы превращают с помощью гидроокиси щел. металла в максим. насыщ. р-р фенолята, который при т-ре ~20° подвергают диализу чистой водой в установке, снабженной полупроницаемой пленкой из регенерированной целлюлозы или производного целлюлозы, после чего из диализованного р-ра разб. фенолята получают чистые фенолы. И. Елинек

52386 П. Способ производства ароматически замещенных алканов (Process for the production of substituted alkanes) [N. V. de Battafsche Petroleum Maatschappij]. Англ. пат. 736943, 14.09.55

Замещенные алканы, имеющие 2 оксиарильные группы у одного атома С, получают каталитич. действием сильной к-ты, имеющей константу диссоциации $>10^{-3}$ (H_2SO_4 или HCl), и меркаптана (лучше CH_3SH или C_2H_5SH) на гидроперекиси (Г) ф-лы $RC(R')(R'')$-OOH, где R — арил или алкарил, R′ — H или алкил, R″ — алкил. Меркаптан берут в кол-ве 0,5—5% от веса Г; наиболее благоприятное весовое соотношение между Г и к-той — 0,5 — 7,5. В р-цию может быть введен одноатомный фенол в не менее, чем эквимолярном кол-ве по отношению к Г. Процесс в основном протекает таким образом, что OH-группа, если это возможно, оказывается в пара-положении. Г добавляют в кислую реакционную среду при 0—10°; р-цию лучше проводить при 0—60°. Желательно присутствие инертного органич. р-рителя, напр. углеводорода, низшего спирта или эфира. Указанный процесс особенно важен для получения 2,2-ди-(4-оксифенил)-пропана из Г кумола: на нее действуют смесью C_6H_5OH и H_2SO_4 в присутствии C_2H_5SH; *н*-C_7H_{16} насыщают HCl и вводят в р-цию со смесью Г кумола и C_2H_5SH. В качестве других исходных в-в использованы гидроперекиси α-фенилэтила, α-этил-α-метилбензила, α, α-диметил-*п*-метилбензила и α,α-диметилнафтилметила. И. Шалавина

52387 П. Разложение органических перекисей (Orgaanisten peroksidien hajoittaminen) [The Distillers Co. Ltd]. Финск. пат. 27853, 10.09.55

Фенолы и кетоны получают разложением перекисей низших алкилбензолов водн. H_2SO_4. Способ характеризуется тем, что разложение проводят при 20—40°, применяя 9—65%-ную (по объему) H_2SO_4. Б. Ф.

52388 П. Карбонилирование ароматических галоидопроизводных. Тейбет (Carbonylation of aryl hallides. Tabet Georges E.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 517355, 11.10.55

Хлор- или бромпроизводные ароматич. ряда (напр., *п*-дигалогенбензол или *п*-хлортолуол) карбонилируют

в отсутствие влаги и в присутствии карбонильного соединения одного из металлов подгруппы Fe, напр. $Ni(CO)_4$ и не содержащей воды, насыщ. карбоновой к-ты жирного ряда. О. Черноцов

52389 П. Соли дикарбоновых кислот (Salts of dicarboxylic acids) [Henkel & Cie G. m. b. H.]. Австрал. пат. 167173, 22.03.56

Соли ароматич. дикарбоновых к-т получают, нагревая К-соли ароматич. монокарбоновых к-т с CO_2 при т-ре >340°. Б. Фабричный

52390 П. Способ получения мономерных этиленгликолевых эфиров терефталевой кислоты. Фартинг (Způsob výroby monomerických ethylenglykolových esterů kyseliny tereftalové. Farthing Alan Charles). Чехосл. пат. 83322, 24.03.53

Мономерные этиленгликолевые эфиры терефталевой к-ты (I, к-та) получают р-цией окиси этилена с I при 60—120° в присутствии небольшого кол-ва соли I с неорганич. основанием, растворимым в воде; соотношение катионов и молекул I (свободной и связанной в виде терефталата) должно лежать в пределах 1 : 5 и 1 : 2. Р-цию проводят в водн. среде. Смесь 50 ч. I, 6,72 ч. КОН и 415 ч. воды вводят в сосуд, снабженный мешалкой, трубкой для подачи газа под уровень жидкости и трубкой для отвода газа в обратный холодильник. Смесь нагревают при перемешивании до 100° и в течение 11 час. подают в смесь окись этилена. Почти прозрачную горячую жидкость фильтруют; после охлаждения выделяются кристаллы, которые отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат. Выход *бис*-(β-оксиэтил)-терефталата 36,8 ч., т. пл. 109°. Приведено еще 2 сходных примера с применением вместо КОН пиридина и NaOH. Продукт может применяться для получения высокополимерных эфиров. И. Елинек

52391 П. Стабильные соли диазония. Глан, Бергстром (Stabilized diazonium salts and process of effecting same. Glahn William H. von, Bergstrom Herman A.) [General Aniline & Film Corp.]. Канад. пат. 517364, 11.10.55

Для получения стабильных солей диазониев диазотированные ароматич. соединения смешивают с поверхностноактивными агентами, имеющими алифатич. гидрофобную группу и алифатич. связанную гидрофильную группу и с другим в-вом, способным к образованию соли с диазониевым соединением. Отмечено применение смеси сульфированного касторового масла и $ZnCl_2$, 1,5-нафталиндисульфокислоты и Na-олеата, Na-соли сернокислого эфира простого изооктилфенилового эфира гликоля и $CdCl_2$. О. Черноцов

52392 П. Способ очистки обладающих щелочной реакцией аминов, жидких или твердых при комнатной температуре. Кауфман, Эрбе (Verfahren zur Reinigung von bei Zimmertemperatur flüssigen oder festen basisch reagierenden Aminen. Kaufmann Waldemar, Erbe Friedrich) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 944952, 28.06.56

Указанные амины очищают растворением в водн. р-ре SO_2, преимущественно при нормальном давлении, и, после отделения нерастворимых примесей, вновь выделяют амин из его водн. р-ра отгонкой и (или) нейтр-цией SO_2. В частности, патентуются: а) применение абсорбирующего или экстрагирующего средства перед отгонкой и (или) нейтр-цией SO_2; б) удаление SO_2 из водн. р-ра нагреванием и (или) понижением давления и (или) пропусканием инертных газов, причем отгоняемый SO_2 можно использовать повторно; в) непрерывное применение указанного способа с введением регенерированного SO_2 в процесс. 10 *г* неочищ. темного, коричнево-фиолетового α-нафтиламина (I) суспендируют в 100 *мл* воды, при 35—40° при размешивании вводят SO_2, причем I быстро растворяется, р-р фильтруют и нейтрализуют содой, получают 9,6 *г* I, окрашенного лишь в слабо-розовый цвет. Аналогично очищают 6-хлор-4-амино-1,3-диметоксибензол, диметиланилин и трибутиламин. В. Уфимцев

52393 П. Способ выделения N-моноалкил-*о*-хлоранилина из смесей с *о*-хлоранилином и N-диалкил-*о*-хлоранилином. Бауэр, Хавеман (Verfahren zum Abtrennen von N-Monoalkyl-o-chloranilin aus Gemischen mit o-Chloranilin und N-Dialkyl-o-chloranilin. Bauer Kurt, Havemann Hinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ, 950288, 04.10.56

Смесь указанных аминов, растворенных в неполярном р-рителе, напр. циклогексане или бензине, промывают в экстракционной колонне разб. р-ром к-ты, напр. разб. H_2SO_4. N-Монометил-*о*-хлоранилин (I) остается в неполярном р-рителе, остальные амины переходят в кислый р-р. В нижний конец экстракционной колонны Шейбеля (диам. 35 *мм*, длина 1500 *мм*) с 30 мешалками вводят 7200 *мл/час* бензинового р-ра смеси аминов, содержащей 15,4% *о*-хлоранилина, 67,3% I и 17,3% N-диметил-*о*-хлоранилина, в верхний конец колонны подают 2650 *мл/час* 10%-ной H_2SO_4. От рафината, вытекающего из верхнего конца колонны, отгоняют с небольшой колонной бензин. Перегонкой 770 *г* остатка получают 99,7%-ный I. Подщелачиванием кислого экстракта получают 430 *г* смеси, содержащей 52,8% первичных, 8,6% вторичных и 38,6% третичных оснований, которую можно пускать на повторное алкилирование. Из смеси, содержащей 7,1% *о*-хлоранилина, 75% моноэтил-*о*-хлоранилина (II) и 17,9% N-диэтил-*о*-хлоранилина, при помощи 2000 *мл* 10%-ной H_2SO_4 в колонне эффективностью 11 тарелок получают 870 *г* ~96%-ного II и 330 *г* экстракта, содержащего еще 20% II. Б. Фабричный

52394 П. Способ получения 1,3,5-*трис*-(α-аминоэтил)-бензола. Шрётер, Байер (Verfahren zur Herstellung von 1,3,5-Tris-(α-aminoäthyl) — bensol. Schröter Rudolf, Bayer Otto) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 949566, 20.09.56

1,3,5-*трис*-(α-аминоэтил)-бензол (I) получают, обрабатывая 1,3,5-триацетилбензол каталитич. возбужденным H_2 в присутствии NH_3. Условия р-ции зависят от применяемого катализатора: со скелетным Ni р-ция начинается уже при т-ре ~20° и проходит с достаточной скоростью при 60—150°; с катализаторами, содержащими Cu в качестве активного компонента, процесс ведут при т-ре ~200° и давл. 100—300 *ат*. 100 вес. ч. триацетилбензола, 200 объемн. ч. C_2H_5OH и 20 вес. ч. скелетного Ni помещают во вращающийся автоклав, который продувают H_2. Добавляют 65 вес. ч. жидкого NH_3, автоклав нагревают до 120° и нагнетают H_2 до 150 *ат*, пока он не перестанет поглощаться. Т-ра может повыситься до 150°. Р-р отделяют от Ni, отгоняют NH_3, C_2H_5OH и воду, остаток фракционируют в вакууме. Получают 79 вес. ч. I, т. кип. 130—135°/0,08 *мм*; пикрат I имеет т. пл. 225°. I является ценным полупродуктом для получения пластич. масс и лекарственных веществ. Б. Фабричный

52395 П. Способ обесцвечивания и стабилизации ароматических и гетероциклических аминов. Мюллер, Альберс, Энгельберц (Verfahren zum Entfärben und Stabilisieren von aromatischen und heterocyclischen Aminen. Müller Hermann, Albers Arnold, Engelbertz Paul) [Farbwerke Hoechst A.-G.]. Пат. ФРГ 942992, 9.05.56

Ароматические и гетероциклич. амины обесцвечивают и стабилизируют прибавлением безводн. $SnCl_2$ или двойной соли (ДС) $SnCl_2$ с ароматич. амином (тем же самым или другим ароматич. амином, их смесью или алкоксиамином). Добавки применяют в кол-ве от 0,001

до 1%. В 100 *кг* свежеполученного *м*-хлоранилина (I) растворяют ~10 *г* ДС I с $SnCl_2$; продукт становится светлым как вода и не окрашивается при стоянии в течение нескольких месяцев в закрытом сосуде. Аналогичные результаты получают при добавлении: к 100 *кг* I— ~10 *г* ДС *о*-анизидина (II) с $SnCl_2$; к 100 *кг* II — 100 *г* ДС II с $SnCl_2$; к 100 *кг* I—100 *г* безводн. $SnCl_2$ или эквивалентного кол-ва кристаллич. $SnCl_2$; к 100 *кг* *о*-хлоранилина — 80 *г* ДС II с $SnCl_2$; к 100 *кг* *n*-хлор-*о*-анизидина — 100 *г* ДС II с $SnCl_2$; к 100 *кг* *о*-толуидина— 100 *г* ДС II с $SnCl_2$; к 100 *кг* *n*-фенилендиамина — 120 *г* ДС II с $SnCl_2$; к 100 *кг* оксиаминобензтиазола — 100 *г* ДС II с $SnCl_2$; к 100 *кг* сильно окрашенного *о*-фенетидина — 0,5 *кг* $SnCl_2$; к 100 *кг* окрашенного 5-амино-1,2-диметилбензимидазола — 100 ДС II с $SnCl_2$. В. Уфимцев

52396 П. Способ получения ε-бензамидо-α-бромкапроновой кислоты и ее солей с щелочными металлами. **Диккерт, Бриттон** (Verfahren zur Herstellung von ε-Benzamido-α-bromcapronsäure und ihren Alkalisalzen. Dickert Yancey J., Britton Edgar C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. ФРГ 949567, 20.09.56

ε-Бензамидокапроновую к-ту вводят в р-цию с 1,1—2 молями Br_2 в присутствии каталитич. кол-в (10—25 мол.%) галогенида P, напр. PCl_3, при 80—100° (лучше >90°) в среде р-рителя (C_6H_5Cl, C_6H_5Br, хлорированные или бромированные алканы с 2—4 атомами C, жидкие при т-ре ~20° и кипящие >80°, в частности этиленбромид или этиленхлорид); образующуюся ε-бензамидо-α-бромкапроновую к-ту (I) в случае надобности превращают в ее соль со щел. металлом. В реакторе емк. 1000 *л*, футерованном стеклом, смешивают 263 *кг* ε-бензамидокапроновой к-ты с 650 *кг* этиленбромида, при охлаждении постепенно прибавляют 15 *кг* PCl_3, а затем в течение 2 час. вводят при перемешивании 220 *кг* Br_2. Смесь нагревают до 90—95° и после того, как выделение HBr практически прекратится, смесь охлаждают. В деревянном чане смешивают 75 *л* 50%-ного NaOH с 550 *л* воды, к этому р-ру при перемешивании постепенно прибавляют продукт р-ции при 30—35° и pH~12. После прибавления щел. смесь перемешивают 30 мин., отделяют водн.-щел. слой, содержащий Na-соль I, от этиленбромида, который после очистки используют повторно. Щел. р-р Na-соли I постепенно прибавляют к р-ру 1,6 молей HCl и 2,3 *кг* $NaHSO_3$ в 600 *л* воды. Кристаллизация I наступает сразу после подкисления, шлам охлаждают до т-ры ~20°, отфильтровывают, промывают и сушат. Выход I составляет 335 *кг* (36,7%), т. пл. 163°. В случае применения этиленхлорида бромирование ведут при 82°, выход I составляет 89%. I является промежуточным продуктом для получения лизина. Б. Фабричный

52397 П. Триалкилсилилфеноксисиланы. **Спир** (Trialkylsilylphenoxysilanes. Speir John L., Jr) [Dow Corning Silicones Ltd]. Канад. пат. 517809, 25.10.55

Соединения ф-лы $(R_3SiO)_nR'_m(SiR_3)_pC_6H_{6-n-m-p}$, где R — алкил, R' — алкил или фенил, *n* и *p* = 1, 2, *m* = 0 или 1, получают р-цией галоидфеноксисилана ф-лы $(R_3SiO)_nR'_mX_pC_6H_{6-n-m-p}$, где X — галоид, с триалкилсиланом ф-лы R_3SiY, где Y — галоид или алкоксил, в присутствии щел. металла. Указанным методом получены $(CH_3)_3SiOC=C(C_6H_5)CH=C[Si(CH_3)_3]CH=CH$ и $(CH_3)_3SiOC=C[Si(CH_3)_3]CH=C[Si(CH_3)_3]CH=CH$. И. Шалавина

52398 П. О-этиловый, О-(2,4,5-трихлорфениловый) диэфир метанфосфиновой кислоты (O-ethyl O-(2,4,5-trichlorophenyl) methanephosphanate) [Dow Chemical Co.]. Англ. пат. 736338, 7.09.55

Соединение ф-лы $2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(=O)(CH_3)OC_2H_5$ получают действием C_2H_5OH на диспергированный в инертном р-рителе (эфир или C_6H_6) хлорангидрид 2,4,5-трихлорфенилового эфира метанфосфиновой к-ты ф-лы $2,4,5\text{-}Cl_3C_6H_2OP(=O)(CH_3)Cl$, р-цию проводят в присутствии в-ва, связывающего HCl, напр. C_5H_5N. И. Шалавина

52399 П. Способ получения антранилвиниловых эфиров. **Реппе** (Verfahren zur Herstellung von Anthranylvinyläthern. Reppe Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.). Пат. ФРГ 940044, 0.803.56

Антрон (антранол-9), который может иметь заместители, обрабатывают C_2H_2 при 100—300° (170—200°) в среде инертного р-рителя (C_6H_6, толуол, ксилол) в присутствии соединения Zn или Cd, желательно в-ва, растворимого в реакционной смеси, в частности стеарата, нафтената или ацетата Zn или Cd. Р-цию можно проводить при атмосферном или повышенном давлении. К суспензии 300 *г* антрона в 1600 *г* толуола добавляют 30 *г* Zn-стеарата и смесь обрабатывают в автоклаве с мешалкой при 180—190° смесью $N_2 + C_2H_2$ (объемное соотношение 1 : 3) под давл. 20—25 *ат*; по мере израсходования C_2H_2 подводят свежий C_2H_2. После поглощения вычисленного кол-ва C_2H_2 охлаждают, фильтруют, отгоняют толуол, остаток перегоняют, собирая фракцию, с т. кип. 175—185°/4 *мм*, содержащую антранилвиниловый эфир (I), выход 75—80%. Из жидкого дистиллата после отсасывания выделившихся кристаллов диантрона, антрона и антрахинона охлаждением и внесением затравки выделяют желтые кристаллы I, т. пл. 47°. Аналогично из 1,4-диметилантрона получают 1,4-диметилантранилвиниловый эфир, т-ра кипения фракции 160—190°/4 *мм*. I можно применять в произ-ве синтетич. смол. Я. Кантор

52400 П. Усовершенствование способа производства фурфурилового спирта и применяемых катализаторов (Perfectionnements apportés aux procédés pour fabriquer de l'alcool furfurylique et aux catalyseurs utilisés a cet effet) [The Quaker Oats Co.]. Франц. пат. 1099438, 5.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 503 (франц.)]

Фурфурол восстанавливают в паровой фазе, пропуская его вместе с избытком H_2 при ~120—155° над катализатором, содержащим восстановленную Cu и улучшенным добавкой 5—10% безводн. Na-силиката. В. К.

52401 П. Способ получения производных дигидрофурана (Fremgangsmåde til fremstilling af dihydrofuranforbindelser) [A/S Sadolin & Holmblad]. Датск. пат. 80385, 9.01.56

Производные дигидрофурана общей ф-лы $OCH(OR)C(CH_2OR')=C(CH_2OR')C(OR)CH(CH_3)NHR'''$ (R — алкил или циклоалкил, содержащие ⩽6 атомов C; R', R" и R''' — H или ацил) получают, подвергая 2-(α-ациламидоэтил)-3,4-*бис*-(ацилоксиметил)-фуран общей ф-лы $OCH=C(CH_2OR')C(CH_2OR'')=CCH(CH_3)NHR'''$ электролизу при т-ре от —10 до —25° в среде одноатомного спирта (C_2H_5OH или CH_3OH) ф-лы ROH, в присутствии электролита, после чего полученное окисленное в-во ф-лы $OCH(OR)C(CH_2OR')=C(CH_2OR'')C(OR)CH(CH_3)NHR'''$ омыляют в щел. среде. 2,5 *г* 2-(α-ацетиламиноэтил)-3,4-*бис*-(ацетоксиметил)-фурана и 0,3 *г* NH_4Br растворяют в 20 *мл* CH_3OH и р-р подвергают электролизу в спец. приборе (см. РЖХим, 1957, 41106) при т-ре охлаждающей бани —21°. Электролиз ведут по следующей схеме (приведены время в часах, сила тока в амперах, напряжение в вольтах;

расход тока в амперчасах и расход тока в процентах от теоретически необходимого): 0,1, 0,7, 6,2, 0,07, 16; 0,3, 0,7, 6,3, 0,20, 44; 0,6, 0,7, 6,3, 0,30, 67; 0,8, 0,5, 6,5, 0,5, 110). После электролиза желтую жидкость выливают в р-р CH_3ONa (получен из 0,458 *г* Na в 5 *мл* CH_3OH), CH_3OH и NH_3 отгоняют в вакууме. Остаток, представляющий собой смесь 2-(α-ацетиламиноэтил)-3,4-*бис*-(ацетоксиметил) - 2,5-диметокси - 2,5-дигидрофурана, 2 - (α - ациламиноэтил) - 3-оксиметил-4-ацетоксиметил-2,5-диметокси-2,5-дигидрофурана, 2-(α-ацетиламиноэтил-3-оксиметил-4-ацетоксиметил - 2,5-диметокси - 2,5-дигидрофурана и 2-(α-ацетиламиноэтил)-3,4-*бис*-(оксиметил) - 2,5 - диметокси - 2,5 - дигидрофурана, смешивают с 8,5 *мл* 3 н. NaOH. Смесь кипятят с обратным холодильником 21 час, а затем непрерывно экстрагируют эфиром 48 час. Экстракт упаривают в вакууме, получают 2-(α-аминоэтил) - 3,4-*бис*-(оксиметил-2,5-диметокси-2,5-дигидрофуран в виде масла. Продукты применяются в синтезе витамина B_6. Б. Фабричный

52402 П. Получение производных тетрагидропирана. Уэстон (Procédé de préparation de nouveaux dérivés de tétrahydropyrane. Whetstone Richard R.) [N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Франц. пат. 1043107, 6.11.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5425 (нем.)]

2-оксигександиаль (I) или 2-формил-, 2-алкил-, 5-алкил- или 2,5-диалкил-Δ^5-дигидропиран реагируют в присутствии минер. к-т со спиртами или меркаптанами, образуя производные тетрагидропирана. Р-ция с I протекает при 35—125°, с 2-формил-Δ^5-дигидропираном при 0—80°. Напр., к кипящей смеси ~170 *г* I, 250 *мл* 0,02 н. H_2SO_4 и 225 *мл* C_6H_6 постепенно прибавляют 525 *мл* спирта. После нагревания в течение 18 час. получают 172 *г* 6-этокси-2-диэтоксиметил-тетрагидропирана, т. кип. 65,8—70/°1—2 *мм*, n^{20} *D* 1,432. Получены следующие в-ва: 6-метокси-2-диметоксиметил- (т. кип. 98—101°/15 *мм*, n^{20} *D* 1,4375), 6-аллилокси-2-диаллилоксиметил-, 6-стеарокси-2-дистеароксиметил-, 6-бутилмеркапто-2-дибутилмеркаптометил-, 6-метокси-2-диметоксиметил-2,5-диметил-, 6-амилокси-2-диамилоксиметил-2,5-диметил-, 6-стеарокси-2-дистеароксиметил-2,5-диметил - и 6 - бутилмеркапто-2-дибутилмеркаптометил-2,5-диметилтетрагидропиран. Полученные в-ва могут использоваться для пропитки, получения фотографич. пленок, пластич. масс и лекарств. В. Смит

52403 П. Производство триоксоканов и родственных соединений. Асл, Засловский (Manufacture of trioxocanes and related compountds. Astle Melvin J., Zaslowsky Joel A.), [Mathieson Chemical Corp.[. Канад. пат. 518548, 15.11.55

Соединения общей ф-лы $\overline{O(CH_2CH_2O)_n CHR}$, где n=2 или 3, R — H или алифатич. радикал, получают контактированием смеси алифатич. альдегида и диэтиленили триэтиленгликоля с кислой катионообменной смолой при повышенной т-ре. Р-цией диэтиленгликоля с параформальдегидом, *изо*-C_3H_7CHO или CH_3CH_2-$CH(C_2H_5)CHO$ в указанных условиях получают, соответственно, 1,3,6-триоксокан, 2-изопропил- или 1-этил-*н*-пропил-1,3,6-триоксокан. И. Шалавина

52404 П. Способ выделения гомологов пиридина, замещенных в положении 3 или 3 и 5, из смеси пиридиновых оснований. Кубичка (Způsob přípravy homologů pyridinu, substituovaných v poloze 3 nebo 3,5 ze směsi dehtových zásad. Kubička Rudolf). Чехосл. пат. 83777, 1.02.55

Гомологи пиридина (I — пиридин), замещенные в положении 3 или 3 и 5, напр. 3-пиколин (II) и 3,5-лутидин, выделяют из смеси оснований с т. кип. ~140—150°, действуя на смесь избытком водн. р-ра CH_2O в присутствии кислых или щел. катализаторов в автоклаве при 100—200° (лучше при 150°). При этом гомологи I, замещенные в положении 3 или 3 и 5, в р-цию не входят и могут быть отделены, напр., перегонкой с водяным паром; остальные гомологи I превращаются в метилольные производные. 100 ч. концентрата II, содержащего 81,5% II, 6% 2,6-лутидина (III) и 12,5% 4-пиколина, нагревают в автоклаве с 150 ч. 38%-ного водн. р-ра CH_2O 3 часа при 150—160°. Непрореагировавшие основания отгоняют с водяным паром и высаливают из дистиллата. Получают 78 ч. смеси оснований, содержащей 95% II; примесью является III. Окислением продукта $KMnO_4$ получают никотиновую к-ту, т. пл. 232°. 100 ч. фракции с т. кип. 140—145°, содержащей 36,4% III, 29,3% II и 34,3% 4-пиколина, нагревают при 140—150° 3 часа с 225 ч. 38%-ного водн. CH_2O. Из реакционной смеси перегонкой с паром выделяют смесь, содержащую 51% II и 49% III. И. Е.

52405 П. Способ получения новых производных пиридин-3,5-дикарбоновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines neuen Pyridin-3,5-dicarbonsäurederivates) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 297665, 1.06.54; 298404, 1.07.54; 299620, 16.08.54 [Chem. Abstrs, 1956, **50**, № 10, 7149—7150 (англ.)]

Доп. к швейц. пат. 284073. Хлорангидрид моноэтилового эфира пиридин-3,5-дикарбоновой к-ты (I, дикислота), полученный из 14 *г* I и 100 *г* $SOCl_2$, обрабатывают в присутствии 75 *мл* C_6H_6 14 *г* $C_6H_5CH_2CH(C_6H_5)NH_2$, смесь охлаждают, добавляют 15 *мл* C_5H_5N, перемешивают несколько часов при 20°, экстрагируют C_6H_6, экстракт промывают водой, разб. р-ром $KHCO_3$ и сушат. Испарением р-рителя получают 16 *г* 5-(1,2-дифенил)-этилового эфира I, т. пл. 138—139° (из 70%-ного C_2H_5OH и $CH_3COOC_2H_5$ — петр. эф.) (пат. 297665). 70 *г* 5-диэтиламида 3-метилового эфира I обрабатывают 500 *мл* конц. NH_4OH (30 час., 20°), р-р выпаривают досуха, остаток обрабатывают диоксаном, смесь упаривают. Получают 43 *г* 5-диэтиламида-3-амида I, т. пл. 135—136° (из $CH_3COOC_2H_5$), этот же продукт был также получен из 3-амида 5-фенилового эфира I и $(C_2H_5)_2NH$ при 150—180° (пат. 298404). К р-ру хлорангидрида, полученному из 14 *г* моно-1,2-дифенилэтиламида I и 320 *г* $SOCl_2$, в 200 *мл* C_6H_6 прибавляют р-р 36 *г* $(CH_3)_2NCH_2CH_2OH$ в 100 *мл* C_6H_6, смесь экстрагируют 3 раза (всего 800 *мл* 2 н. CH_3COOH и 500 *г* льда), экстракт нейтрализуют K_2CO_3 и извлекают $CHCl_3$. Получают 10,1 *г* 3-(2-диметиламино)-этилового эфира 5-(1,2-дифенил)-этиламида I, т. пл. 119—120° (из низкокипящего петр. эф.) (пат. 299620). В. Смит

52406 П. Способ получения 6-галоидалкил-2,4-диаминотриазинов. Носек, Эттель (Způsob přípravy 6-halogenalkyl-2,4-diaminotriazinů. Nosek Jaroslav, Ettel Viktor). Чехосл. пат. 83708, 01.12.54

Дигуанид конденсируют в среде безводн. низших алифатич. спиртов (лучше в присутствии алкоголятов щел. металлов) с эфирами алифатич. к-т, содержащих галоид в α-или β-положении. В колбу емк. 1 *л* вносят 100 *г* тонко измельченного, высушенного при 105° сульфата дигуанида, 200 *мл* безводн. CH_3OH и 61 *г* этилового эфира хлороктановой к-ты. Содержимое нагревают до 60° и прибавляют по каплям при перемешивании р-р CH_3ONa, приготовленный из 23 *г* Na и 275 *мл* безводн. CH_3OH. После введения всего кол-ва CH_3ONa массу кипятят 0,5 часа, отгоняют CH_3OH, остаток размешивают с 200 *мл* воды и отсасывают 6-монохлорметил-2,4-диаминотриазин, который затем перекристаллизовывают из 400 *мл* воды. Получают 64 *г* продукта (выход 80,1%); повторной кристаллизацией получают 32—40 *г* чистого в-ва, т. разл. 215°. Из дигуанида и этилового эфира β-бромпропионовой к-ты получают 6-монобромэтил-2,4-диаминотриазин, выход 50% (теор.), т. разл. 185—200°. 6-Галоидалкил-2,4-диаминотриазины являются промежуточными в-вами для синтеза

лекарственных в-в, обладающих диуретической активностью. И. Елинек

52407 П. Получение гуанаминов. Кайзер (Preparation of guanamines. Kaiser Donald W.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 511898, 19.04 55

Усовершенствование метода получения гуанаминов р-цией нитрилов высших жирных к-т, содержащих ⩾8 атомов С, с дициандиамидом (I) в инертном ОН-содержащем р-рителе в присутствии основного катализатора состоит в том, что I (твердый или в инертном р-рителе) прибавляют к р-ру нитрила в течение ⩾1 часа. Если применяют I в виде р-ра, то его добавляют к реакционной массе непрерывно. Большую часть катализатора вводят вместе с I. И. Шалавина

52408 П. Способ получения хлоргидрата 2-аминотиазола. Новак, Мейстршик (Způsob přípravy hydrochloridu 2-aminothiazolu. Novak Jindřich, Mejstřík Karel). Чехосл. пат. 83267, 3.03.55

C_2H_5OH (I) хлорируют Cl_2 (газом) до уд. в. 1,01—1,02, после чего к перемешиваемому р-ру при 80° добавляют $SC(NH_2)_2$. После медленной отгонки избыточного I кристаллизуют хлоргидрат 2-аминотиазола (II). В эмалированный автоклав емк. 500 *л*, с мешалкой, эмалированным холодильником и рубашкой, охлаждаемой рассолом, вводят 300 *кг* абс. I, охлаждают до —10° и пропускают Cl_2 с такой скоростью, чтобы т-ра была в пределах 13—18°. Хлорирование ведут до уд. в. 1,01—1,02 при 15°. Объем хлорированной смеси увеличивается до ∼480 *л*. Затем добавляют 50 *кг* $SC(NH_2)_2$, автоклав закрывают и перемешиваемую массу нагревают 2 часа при 80°. Постепенным повышением т-ры до 100° в течение последующих 6 час. отгоняют 250—300 *л* I. Р-р II перекачивают в керамич. бак; при охлаждении выпадают бледно-желтые кристаллы II, выход 90—100 *кг*. И. Елинек

См. также: Катализаторы: для окисления олефинов 51791; полимеризации олефинов 52286. Промывка и очистка бензола 52170, 52205. Очистка нафталина, антрацена, карбазола 52171. Произ-во нафталина 52272. Гидрирование СО 52284, 52285, 52287. Получение: дифенилоксида 52630; ароматических альдегидов 52630; винилацетата в жидкой фазе 51157

ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

52409. Азокрасители и их полупродукты. XII. Синтез красителей ряда бензопрочного желтого RL. Ниси Абэ, Такаги (アゾ染料及び中間體に關する研究. 第 12 報. ベンゾ. ファスト. エロ RL-系染料の合成について. 西鉄之輔, 阿部行太, 高木邦彦), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 5, 367—369 (японск.)

Описано получение следующих аминоазосоединений: 4-аминоазобензол-4′ -сульфокислота, 4-амино-3-метилазобензол-4′ -сульфокислота, 4-амино-2-метилазобензол-4′ -сульфокислота, 4-амино-3-метоксиазобензол-4′ -сульфокислота и 4-амино-2-метил-5-метоксиазобензол-4′-сульфокислота. Эти соединения обрабатывали $COCl_2$ и исследовали свойства полученных прямых красителей. Все красители яркого желтого цвета. Стойкость к свету, стирке и красящая способность значительно улучшаются при получении красителей из соединений, содержащих *о*-CH_3- и *м*- CH_3O-группы. Часть XI см. Когё кагаку дзасси, 1950, 53, 118—120. Э. Тукачинская

52410. N-ацильные производные красителей, полученных из 3-сульфо-7-амино-8-(2″-сульфо-4′-аминобензолазо)-1-нафтола. Окубо, Китагава (4-アミノベンゼン-2-スルホン酸-アゾン酸のNアシル誘導染料について. 大久保一郎, 北川敏夫), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, 56, № 5, 344—346 (японск.)

Получено девять N-ацил-4′-аминопроизводных Na_2-соли 3-сульфо-7-амино-8-(2′-сульфо-4′-аминобензолазо)-1-нафтола (I) следующего строения: $RCOCH_3$, $RCOC_5H_{11}$-*н*, $RCOC_6H_5$, $RCOCH = CHC_6H_5$, $RCOCH_2Cl$, $RCO(CH_2)_4OCR$, $RCO(CH_2)_2OCR$, RCOCOR и RCOR, где R — ядро I. Максимумы спектров поглощения водн. р-ров этих соединений лежат в пределах 500—530 *мμ*. Приведены кривые спектров отражения тканей, окрашенных этими красителями. Длина основной волны отражения 493—496 *мμ*. Эти моноазокрасители являются прочными красителями для шерсти. Рассмотрено гипсохромное влияние ацильных групп. Э. Т.

52411. Получение индиго из этаноланилина. Яманака (エタノール.アニリンより青藍の製造. 山中龍雄), 科學研究所報告, Кагаку кэнкюсё хококу, Recpts. Scient. Res. Inst., 1954, 30, № 3, 191—195 (японск.; рез. англ.)

Исследован механизм циклизации при получении индиго синего (I) сплавлением β-анилиноэтилового спирта (II) со щелочью в присутствии H_2. Основные черты этого способа сводятся к удалению следов воды из щелочи, стабилизации боковой связи между α- и β-атомами С и растворении плава в холодной воде. Анилин нагреванием с 25%-ным р-ром этиленхлоргидрина превращают в II. 40 *г* II обрабатывают 7 *г* металлич. Na и получают β-анилиноэтилалкоголят Na. Это в-во (35 *г* в пересчете на II) переводят в индоксил сплавлением с сухими щелочами (500 *г* NaOH, 250 *г* KOH, 100 *г* порошкообразной жженной извести и 10 *г* металлич. Na) в присутствии H_2. Последнюю р-цию — превращение индоксила в I — проводят растворением плава и холодной воде и пропусканием струи воздуха через щел. р-р. I фильтруют и промывают разб. HCl и водой до удаления извести; получают 30,5 *г* I; выход 92%. Э. Тукачинская

52412 П. Выделение диазоаминосоединений (Isolation of diazoamino derivatives) [Compagnie Française des Matiéres Colorantes]. Англ. пат. 729158, 4.05.55

Диазоаминосоединения общей ф-лы (I) (R — окси-,

$$\left[\text{HOOC—C}_6\text{H}_4(\text{A})\text{—N(CH}_2\text{COR)—N=N—} \right]_n \text{X} \quad \text{I}$$

алкокси- или аминогруппа; $n = 1$ или 2; X — остаток диазо- или бисдиазосоставляющей: ядро A может быть один или несколько раз замещено галоидом, алкилом или алкоксилом) выделяют из р-ров осаждением едкими щелочами, предпочтительно с одновременным высаливанием растворимыми солями металлов. В частности, применяют смеси NaOH и NaCl. Кристаллы отфильтровывают и сушат. I получают р-цией в некислых р-рах диазосоединений аминов общих ф-л XNH_2 или $X(NH_2)_2$ с производными глицина общей ф-лы C_6H_4- *о*-COOH (—NH—CH_2—CO—R). Приведены примеры получения и выделения диазоаминосоединений, получаемых из следующих пар в-в: а) N-(2-карбоксифенил)-глицин и диазотированный 5-хлор-о-толуидин, 4-хлор-*о*-толуидин, *м*-хлоранилин, 5-хлор-*о*-анизидин, аминоазотолуол (2 изомера), 2,6-дихлор-2 ,5 -диметокси-4′-нитро-4,-аминоазобензол, 2,5-диметокси-4′-нитро-4-аминоазобензол, 6-амино-7-(о-хлорфенилазо)-индазол или 5-метокси-2,4′ -диметил-2 -нитро-4-аминоазобензол; б) N-(2-карбоксифенил)-глицин и бисдиазотированный дианизидин; в) N-(2-карбокси-4-хлорфенил)-глицин и диазотированный 4-хлор-*о*-толуидин или *м*-хлоранилин; г) N-(2-карбокси-5-хлорфенил)-глицин и диазо-

тированный аминоазотолуол или 2,6-дихлор-2,' 5' -диметокси-4-нитро-4'-аминоазобензол; д) N-(2-карбокси-4-метоксифенил)-глицин и диазотированный 4-бензоиламино-2,5-диэтоксианилин; е) этиловый эфир N-(2-карбоксифенил)-глицина и диазотированный 4-хлор-*о*-толуидин или 2,5-дихлоранилин; ж) N-(2-карбоксифенил)-глицинамид и диазотированный 4-хлор-*о*-толуидин. Указано также применение других исходных в-в: N-(2-карбоксифенил)-глицина, замещ. 3-хлор-, 3,4-дихлор-,3,6-дихлор-, 4,6-дихлор- и 5-метокси-, метилового эфира N-(2-карбоксифенил)-глицина, а также диазо- и *бис*диазосоединений бензольного, дифенильного ряда, производных азобензола, индазола и бензтиазола, замещ. алкильными, алкоксильными, нитро-, ациламино-, сульфамидными, сульфонильными и трифторметильными группами. N-(2-карбокси-4-метоксифенил)-глицин получают из 5-метоксиантраниловой к-ты и $ClCH_2COOH$.
В. Уфимцев

52413 П. Способ выделения диазоаминосоединений. **Брейг, Глитенберг** (Verfahren zur Isolierung von Diazoaminoverbindungen. Breig Kurt, Glietenberg Eugen) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 950292, 4.10.56

Диазоаминосоединения (ДА), полученные из слабо-отрицательно-замещ. аминов бензольного ряда, несодержащих способствующих растворению в воде групп, и алкиламиносульфобензойных к-т (стабилизатор), выделяют из их содовощел. р-ров смешением с избытком гидроокиси щел. металла в твердом виде или в форме р-ра. Возможно также проводить выделение гидроокисью щел. металла с дополнительным прибавлением NaCl при нагревании. ДА пригодны для ледяного крашения (для печати). Смесь 41 *г* 2-метил-5-хлоранилина, 175 *мл* воды и 80 *мл* HCl (36 объемн. %) при 0—5° диазотируют 67 *мл* 30%-ного р-ра $NaNO_2$. Диазораствор в течение 45 мин. при 0—5° приливают при размешивании к смеси р-ра 90 *г* 2-этиламино-5-сульфобензойной к-ты (I) в 100 *мл* воды, 50 *мл* р-ра NaOH (36° Bé) и 70 *г* порошка соды. По окончании сочетания смешивают с 460 *мл* р-ра NaOH (36° Bé) и 225 *г* NaCl, через ~30 мин. отфильтровывают кристаллич. ДА, выход 90%. Аналогично получают ДА (в скобках указан выход) из 2-метил-4-хлоранилина и I (87%), из 2-метокси-5-хлоранилина и I (85%), из *м*-хлоранилина и 2-изопропиламино-5-сульфобензойной к-ты (95%). В. Уфимцев

52414 П. Способ получения моноазокрасителей. **Бреннейзен, Хусс, Зиберт** (Verfahren zur Herstellung von Monoazofarbstoffen. Brenneisen Erich, Huss Richard, Siebert Arthur) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 946732, 2.08.56

Моноазокрасители получают сочетанием диазотированного 2-нитроанилина, который может содержать еще галоид, сульфогруппу, алкил или трифторметил, с пиразолоном-5; после чего полученные моноазокрасители, содержащие не меньше одной карбоксильной или сульфогруппы, обрабатывают органич. основанием. Полученные красители растворяются в органич. р-рителях (напр., в CH_3OH, C_2H_5OH, C_4H_9OH, CH_3COOCH_3, метилгликоле, этилгликоле, диацетоновом спирте) и пригодны для окраски лаков, полимеризатов, смешанных полимеризатов, конденсатов, протрав для дерева, целлулоида и т. п. Суспензию 13,8 вес. ч. 2-нитроанилина (I) в 65 объемн. ч. 5 н. HCl разбавляют 65 объемн. ч. воды и с добавлением льда при 0° диазотируют 20 объемн. ч. 5 н. $NaNO_2$, размешивают 1 час, осветляют и приливают к р-ру 26 вес. ч. 1-(2-сульфофенил)-3-метилпиразолона-5 (100%-ного), 400 объемн. ч. воды и 10 объемн. ч. 10 н. NaOH при 3—5°, размешивают 1 час, высаливают 200 вес. ч. NaCl и отфильтровывают краситель. Его растворяют в ~800 объемн. ч. воды, осветляют и к фильтрату при 18—20° прибавляют 220 объемн. ч. 0,5 н. сульфата дициклогексиламина (II) (хлоргидрата ди-*о*-толилгуанидина, роданида гуанидина или хлоргидрата дифенилгуанидина), размешивают 6—8 час. и отфильтровывают желтый краситель с очень хорошей светопрочностью. Аналогичные красители получают (во всех случаях в качестве амина указан II): из I и 1-(2'-сульфофенил)-5-пиразолон-3-карбоновой к-ты (III); из I и 1-(4'-хлор-2'-сульфофенил)-5-пиразолон-3-карбоновой к-ты; из 2-нитроанилин-4-сульфокислоты (IV) и 1-фенил-5-пиразолон-3-карбоновой к-ты (V); из 2-нитро-4-трифторметиланилина и III; из IV и III; из 2-нитро-4-метиланилина и 1-(6'-хлор-2'-метил-4'-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона (VI); из 4-хлор-2-нитроанилина и 1-(2'-сульфофенил)-3-фенил-5-пиразолона (VII); из IV и 3-метил-5-пиразолона; из I и V; из I 1-(2'-хлор-5'-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона; из I и VI; из I и VII; из I и 1-(2'-метил-4'-сульфофенил)-3-метил-5-пиразолона; из I 1-(2' -метил-4' -сульфофенил)-5-пиразолон-3-карбоновой к-ты; из I и этилового эфира 1-(6' -хлор-2' -метил- 4' - сульфофенил) - 5 -пиразолон 3-карбоновой к-ты; из IV и амида V. В. Уфимцев

52415 П. Обрабатываемые металлами и металлсодержащие азокрасители, их получение и применение. **Сюро, Ролле,** (Nouveaux colorants azoïques métallisables et métalliefères, leur préparation et leurs applications. Sureau Robert, Rollet Jean) [Co Française des Matières Colorantes]. Франц. пат. 1101830, 11.10.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 506 (франц.)]

Сочетают 5(или 6)-оксииндазол или его производные, замещенные в любом, кроме 4- или 7-положениях, не способствующими растворению в воде заместителями, с диазотированным *о*-аминофенолом или *о*-аминобензойной к-той, незамещ. или замещ. в положениях 3, 4, 5 и 6 заместителями, не способствующими растворению в воде. Металлич. комплексы этих красителей получают обработкой красителей металлич. соединениями, обычно применяемыми для образования металлич. комплексов красителей. Полученные металлич. комплексы красителей пригодны для крашения животных или анимализированных волокон или суперполиамидов из нейтр. или слабокислой ванны. В. Уфимцев

52416 П. Способ получения хромсодержащих моноазокрасителей, не содержащих сульфогрупп. **Брейг, Глитенберг, Нюслер** (Verfahren zur Herstellung von chromhaltigen sulfonsäurergruppenfreien Monoazofarbstoffen. Breig Kurt, Glietenberg Eugen, Nußler Ludwig) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 927705, 16.05.55

Cr-содержащие моноазокрасители, не содержащие сульфогрупп, получают обработкой *о, о'*-диоксимоноазокрасителей общей ф-лы (I) (R и R^1— H или алкил;

$$R^3N{=}N{-}C_6H_3(OH){-}SO_2N(R^2)CH_2CH_2SO_2N(R)(R^1) \quad \text{I}$$

R^2— алкил или замещ. алкил; R^3— остаток азосоставляющей, содержащий оксигруппу в орто-положении к азогруппе) Cr-отдающими средствами. Полученные Cr-содержащие красители окрашивают шерстяные волокна из нейтр. или слабокислой ванны в очень светопрочные цвета, обладающие, кроме того, очень хорошей прочностью к стирке и хорошей ровняющей способностью. Р-р 11,2 *г* N-метил-N-(β-аминосульфонил)-этиламида 2-аминофенол-4-сульфокислоты (I; к-та—II) в 150 *мл* воды и 10 *мл* HCl (к-ты) при 0—5° диазотируют 10%-ным р-ром $NaNO_2$, полученную суспензию диазосоединения нейтрализуют $NaHCO_3$ до слабокислой р-ции и медленно при 0° приливают к р-ру 8 *г* 1-ацетиламино-7-нафтола, 1,6 *г* твердого NaOH, 4 *г* соды и 150 *мл* воды, через 1 час сочетание заканчивается, pH 9,4. Размешивают 16 час. при 20°, приливанием небольшого кол-ва разб. HCl устанавливают на pH 8, краси-

тель отфильтровывают, а затем растворяют при нагревании до 75—80° в 90 *мл* воды и 10 *мл* NaOH 36° Bé, приливают 125 *мл* р-ра, содержащего 42,6 *г* $K_2Cr_2O_7$ и 78 *г* глюкозы в 1 *л*, размешивают 20 мин. при 80°, охлаждают до 40°, устанавливают прибавлением разб. HCl на pH 8,5 и отфильтровывают Cr-комплекс красителя, окрашивающий в темно-синий цвет. Суспензию диазосоединения, полученного из 11,2 *г* I нейтрализуют $NaHCO_3$ и медленно при 0° приливают к р-ру 6,95 *г* 1-фенил-3-метилпиразолона-5, 1,6 *г* NaOH и 4 *г* соды в 200 *мл* воды, размешивают 16 час. при pH 8, краситель отфильтровывают, а затем в течение 2 час. кипятят со 150 *мл* р-ра хромсалициловокислого NH_4 (соответствует 1,52 *г* Cr_2O_3), после чего из горячего р-ра 12% NaCl высаливают Cr-комплекс красителя, окрашивающий в красновато-оранжевый цвет. Аналогично из 11,2 *г* I и 7,3 *г* 3-оксидифениленокиси получают Cr-комплекс красителя, красящий в фиолетово-коричневый цвет, а из 11,7 *г* N-метил-N-(β-метиламино-сульфонил)-этиламида II и 8 *г* 1-ацетиламино-7-нафтола получают Cr-комплекс красителя, красящий в черный цвет.

В. Уфимцев

52417 П. Способ получения хромсодержащих моноазокрасителей. Шетти, Кустер (Verfahren zur Herstellung von chromhaltigen Monoazofarbstoffen. Schetty Guido, Kuster Werner) [J. R. Geigy A.-G.]. Пат. ФРГ 943368, 17.05.56

Cr-содержащие моноазокрасители, не содержащие никаких кислых способствующих растворению в воде групп, получают из моноазокрасителей общей ф-лы (I) (X — H или галоид; R—H или низший замещ. или незамещ. алкил; R′— оксиалкил с ⩾2 атомами C или превращающийся в него заместитель ; A — остаток производного 2-нафтола, сочетающегося в положение 1, незамещ. или замещ. неионогенными заместителями) обработкой Cr-отдающим средством, взятым в таком кол-ве, чтобы на 2 молекулы красителя содержалось ⩾1 атома Cr. Это хромирование проводят в таких условиях, чтобы находящаяся в орто-положении к азогруппе алкоксильная группа превращалась в оксигруппу. В частности, патентуется применение I, у которых R=R′= =оксиалкил, и проведение обработки Cr-отдающим средством при т-ре >100°. Р-р 21,3 ч. 2,5-*бис*-(β-оксиэтил)-анилина (II) растворяют в 250 ч. воды и 35 ч. конц. HCl, диазотируют при 0—3°, диазораствор при 0—3° приливают к р-ру 15,2 ч. 2-нафтола, 11 объемн. ч. 10 н. NaOH и 25 ч. безводн. соды в 500 ч. воды, по окончании сочетания нагревают до 70°, отфильтровывают и сушат полученный краситель. Краситель в 800 объемн. ч. этиленгликоля нагревают 8 час. при 145—155° с Cr-ацетатом (7,6 ч. Cr_2O_3) и 12,8 объемн. ч. 10 н. NaOH, темный сине-фиолетовый р-р выливают в 2000 ч. 15%-ного р-ра NaCl и через 16 час. отфильтровывают, промывают разб. водн. р-ром NaCl и сушат Cr-комплекс, окрашивающий в очень светопрочный темно-синий цвет. Аналогичный краситель с лучшей ровняющей способностью получают при применении в качестве диазосоставляющей 24,8 ч. 4-хлор-2,5-*бис*-(β-оксиэтил)-анилина. Получены также следующие красители (приведены состав красителя и цвет окраски его Cr-комплексом): II→6-бром-2-нафтол, красноватый темно-синий; II→ диметиламид 2-нафтол-8-сульфокислоты, синий; II→ →6-метокси-2-нафтол, зеленовато-синий; II→7-метокси-2-нафтол, заметно краснее предшествующего. Получаемые Cr-комплексы окрашивают шерстяные и, в особенности, синтетич. полипептидные волокна (напр. суперполиамидов) из нейтр. до слабокислой ванны в очень прочные яркие синие цвета с особенно хорошей ровняющей способностью.

В. Уфимцев

52418 П. Способ получения медьсодержащих дисазокрасителей. Штюссер (Verfahren zur Herstellung kupferhaltiger Disazofarbstoffe. Stüsser Richard) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 938500, 2.02.56

Cu-содержащие дисазокрасители (I) получают бисдиазотированием 4,4′-диамино-3,3′-диалкоксидифенила или 4,4′-диамино-3,3′-диоксидифенила и последующим сочетанием с 1 молем 1-алкокси-8-нафтол-моно- или-дисульфокислоты и 1 молем такой же азосоставляющей или 1,8-диоксинафталин-моно- или дисульфокислоты, после чего полученный дисазокраситель обрабатывают Cu-отдающим средством. Полученные I отличаются от известных сравниваемых красителей отчасти повышенной чистотой тона, отчасти лучшими прочностями к оживке. К р-ру 696 ч. 1-этокси-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты (II) в воде с прибавлением соды до щел. р-ции и льда при 0—5° приливают при размешивании диазораствор, полученный из 244 ч. дианизидина (III) бисдиазотированием при ~5° 138 ч. $NaNO_2$ в присутствии 700 ч. HCl 19,5° Bé; щел. р-цию при сочетании поддерживают прибавлением соды. По окончании образования моноазокрасителя прибавляют пиридин и р-р NaOH и нагревают до 30—40° для образования дисазокрасителя, который превращают (с удалением метильной группы) в Cu-комплекс, окрашивающий волокна хлопка и вискозы в очень светопрочный чистый синий цвет. Аналогично получают Cu-комплекс красителя из 1 моля 3,3′-диоксибензидина и 2 молей II. К р-ру 348 ч. II в воде с прибавлением соды до щел. р-ции прибавляют лед и при 0—5° при перемешивании приливают диазораствор, полученный бисдиазотированием 244 ч. III, поддерживая щел. р-цию прибавлением соды. По окончании образования моноазокрасителя прибавляют р-р 268 ч. 1-этокси-8-нафтол-4-сульфокислоты в воде с прибавлением соды, размешивают 1 час, прибавляют немного пиридина и р-р NaOH до pH~11, нагревают 2 часа до 40° и размешивают еще 1 час при этой т-ре, краситель высаливают, отфильтровывают и превращают (с удалением метильной группы) в Cu-комплекс, окрашивающий в чистый синий цвет. К р-ру 348 ч. II в воде с прибавлением соды, прибавляют лед и диазораствор из 244 ч. III, по окончании образования моноазокрасителя приливают р-р 240 ч. 1,8-диоксинафталин-4-сульфокислоты в воде с прибавлением соды, размешивают ~15 мин., прибавляют 500 ч. пиридина, размешивают 15 мин., приливают р-р NaOH до pH~11, размешивают 1 час, нагревают до 35° и размешивают при этой т-ре еще 1 час, краситель высаливают NaCl, отфильтровывают и превращают (с удалением метильной группы) в Cu-комплекс, окрашивающий в светопрочный синий цвет.

В. Уфимцев

52419 П. Способ получения нитрокрасителя. Бекке, Либовицкий, Маркграф, Клуг (Verfahren zur Herstellung eines Nitrofarbstoffs. Becke Friedrich, Libowitzky Herbert, Markgraf Otto, Klug Max) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 948348, 30.08.56

Нитрокраситель получают р-цией 6-хлор-4-нитрорезорцина (I) с CH_2O в щел. среде. Смесь 60 ч. диметилового эфира I, 120 ч. 33%-ного водн. NaOH, 60 ч. воды и 50 ч. CH_3OH нагревают 6—8 час. в автоклаве при 140—150° и подкислением выделяют I, т. пл. 117—119°. 38 ч. I, 40 ч. 30%-ного р-ра CH_2O и 32 ч. CH_3OH нагревают при размешивании до 40°, прибавляют 48 ч. 50%-ного водн. KOH и нагревают при ~80° до начала кристаллизации продукта, размешивают 1—2 часа при 50—60° и по охлаждении отфильтровывают, промывают холодной водой и сушат. Получают 43 ч. K_2-соли 2,2′,6, 6′-тетраокси-3,3′-динитро-5,5′-дихлордифенилметана (II), выход 92%. Растворением ее в горя-

чей воде и подкислением HCl (к-той) получают **II**, т. пл. 234—235° (из лед. CH_3COOH). Полученный краситель окрашивает волокна шерсти и шелка, волосы, меха и перья из нейтр. или слабокислой водн. ванны уже при ~30° в чистый желтый цвет. В. Уфимцев

52420 П. Способ получения полиметиновых или стириловых красителей, замещенных в метиновой цепи. Кёнен, Ристер (Verfahren zur Herstellung von in der Methinkette substituierten Polymethin- oder Styrylfarbstoffen. Coenen Ludwig-Max, Riester Oskar) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 944027, 7.06.56

Названные красители получают конденсацией кетонов гетероциклич. метиновых оснований общей ф-лы RN—C(Z) = CH — (CH = CH)$_n$ —COR или кетонов, содержащих две гетероциклич. кольчатые системы, общей ф-лы RN—C(Z′)=CH—(CH=CH)$_n$—CO—(CH==CH)$_n$—CH=C(Z″)—NR (Z, Z′, Z″ — одинаковые или различные группировки атомов, необходимые для замыкания гетероциклич. кольца с приконденсированным кольцом или без него и заместителями; R — алкил, арил, аралкил или аралкилен; *n* — 0 или целое число; причем атомы C метиновой цепи могут быть замещены) в присутствии кислых конденсирующих средств (напр., кислых хлоридов) с первичными или вторичными аминами. К р-ру 4 ч. 1,3,3-триметил-2-ω-бензоилметилениндолина в 20 ч. $CHCl_3$ прибавляют р-р 2,2 ч. $POCl_3$ в 15 ч. $CHCl_3$ и кипятят несколько минут. В охлажд. смесь прибавляют 2,7 ч. анилина и снова кипятят 5 мин., по охлаждении выливают в 200 ч. воды. $CHCl_3$ и непрореагировавший анилин отгоняют с водяным паром, горячий водн. р-р красителя фильтруют и прибавлением к фильтрату насыщ. р-ра NH_4ClO_4 выделяют 4,3 ч. перхлората красителя ф-лы (I), оранжево-

желтые иглы с металлич. блеском, т. пл. 183° (из CH_3OH), окрашивает ацетатный шелк (АШ) в светло-желтый цвет. Аналогично из 4 ч. *бис*-(1,3,3-триметил-2-метилениндолинил)-кетона (II) и 20 ч. пиперидина получают 3 ч. перхлората красителя, желтый кристаллич. порошок, т. пл. 181—182° (из CH_3OH), максимум сенсилизации (МС) AgCl-эмульсии 472 *мμ*, окрашивает АШ в желтый цвет; из 4 ч. **II** и 20 ч. *н*-бутиламина — перхлорат красителя, желтый кристаллич. порошок, т. пл. 176—178°, МС 472 *мμ*, АШ оранжевый; из 4 ч. **II** и 20 ч. циклогексиламина — перхлорат красителя, оранжевый кристаллич. порошок, т. пл. 167—168°, МС 473 *мμ* (на AgBrCl-эмульсии 479 *мμ*), АШ кирпично-красный; из 4 ч. 1-метил-2-ω-бензоилметилен-1,2-дигидробензтиазола и 6 ч. дифениламина — 6,3 ч. перхлората красителя (очистка из изопропилового спирта), МС 433 *мμ*; из 3 ч. 1,3,3-триметил-2-метилен-β-циннамоилиндолина и 5,1 ч. дифениламина — 2 ч. перхлората красителя, АШ коричнево-желтый. Получаемые красители пригодны для сенсибилизирования фотографич. эмульсий, для окраски текстиля, а также в качестве маскирующих и фильтровых красителей. В. Уфимцев

52421 П. Способ получения кубовых красителей. Цервек, Хейнрих (Verfahren zur Herstellung von Küpenfarbstoffen. Zerweck Werner, Heinrich Ernst) [Casella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 946735, 2.09.56

Кубовые красители получают р-цией 3,4-фталил-2-аминоакридона с β-нафтойной к-той и ее функциональными производными или продуктами замещения в ядре этих соединений. 50 ч. 3,4-фталил-2-аминоакридона (полученного из 1-амино-4-бромантрахинон-2-сульфокислоты и антраниловой к-ты) нагревают 6 час. при 160° с 38 ч. хлорангидрида β-нафтойной к-ты в 1000 ч. *о*-дихлорбензола, по охлаждении отфильтровывают краситель, промывают его *о*-дихлорбензолом и CH_3OH. Окрашивает хлопковые волокна из красного куба в красновато-синий цвет с очень хорошими прочностями. В. Уфимцев

52422 П. Способ получения красителей фталоцианинового ряда. Мюльбауэр (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen der Phthalocyaninreihe. Mühlbauer Fritz) [Badische Anilin-& Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 946834, 9.08.56

Красители фталоцианинового ряда получают р-цией фталоцианинсульфохлоридов с 4-амино-4′-нитродифениламин-2′-сульфокислотой (I). 420 ч. Cu-фталоцианина и 3000 ч. $ClSO_3H$ нагревают 4 часа при 135—140° и перемешивании, по охлаждении до 30° выливают в смесь 25 000 ч. льда и 25 000 ч. воды при т-ре 0°, краситель отделяют, сливают с него разб. к-ту, отсасывают и промывают 5000 ч. холодной воды, получают 3350 ч. водн. пасты Cu-фталоцианин-три- или-тетрасульфохлорида (II) с pH 1,9, к которой добавляют р-р 100 ч. NH_4-карбоната в 50 ч. воды до pH 5,7. К 500 ч. пасты **II** при размешивании прибавляют р-р 30,7 ч. **I** в смеси 80 ч. воды и 27 ч. 25%-ного водн. NH_3, при этом т-ра смеси повышается на 15—20° и через ~30 мин. масса загустевает; ее выпаривают и сушат, получают 145 ч. красителя, пригодного для окраски кожи и бумаги и приготовления цапоновых лаков с синевато-зеленой окраской, обладающей очень хорошими прочностями. В 1000 ч. **II** при т-ре 8° и перемешивании прибавляют р-р 185 ч. **I** в смеси 440 ч. воды и 90 ч. 25%-ного водн. NH_3, продолжают перемешивать 30 мин. и затем прибавляют 36 ч. 25%-ного NH_3, перемешивают еще 1 час и далее обрабатывают аналогично указанному выше, получают 455 ч. красителя, окрашивающего в яркий желто-зеленый цвет. Описано аналогичное получение из Co-фталоцианина зеленого или желтовато-зеленого красителя для цапоновых лаков, кожи и бумаги и из Al-фталоцианина желтовато-зеленого красителя для кожи и бумаги. В. Уфимцев

52423 П. Способ получения фталоцианинового красителя с устойчивыми красящими свойствами. Грэхэм (Process of producing tinctorially stable phtalocyanine coloring matters. Graham Donald P.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516750, 20.09.55

Cu-фталоцианин в тонкодисперсной форме, не содержащий Cl, устойчивый к действию ароматич. р-рителей, получают размолом его с NaCl в присутствии органич. жидкости и последующим извлечением размолотого продукта разб. к-той для удаления NaCl и органич. жидкости. Усовершенствование этого способа состоит в применении практически безводн. и невоспламеняющейся органич. жидкости, обладающей ограниченным растворяющим действием на α-форму Cu-фталоцианина, применяемой в кол-ве ≤50% от веса обрабатываемого пигмента. В частности, указаны в качестве ароматич. р-рителя ксилол, в качестве органич. жидкости низкокипящие полихлорированные алифатич. углеводороды (напр. тетрахлорэтилен) в кол-ве 5—50% от веса Cu-фталоцианина. М. Ваньян

52424 П. Способ получения металлсодержащих S-изотиокарбамидофталоцианинов. Оно, Цуцуми (金屬含有フタロシアニル-S-イソチオカルバミド類の制造法. 小野信, 次郎堤洋) [日本化薬株 會 社 Нихон каяку кабусики кайся]. Японск. пат. 5183, 27.07.55

Металлсодержащие нитрофталоцианины, полученные

конденсацией рассчитанных кол-в незамещ. и(или) нитрозамещ. фталевой к-ты, фталевого ангидрида или их функциональных производных с добавлением мочевины (I), восстанавливают до металлсодержащих аминофталоцианинов, затем диазотируют и р-цией диазониевой соли металлсодержащего фталоцианина с тиомочевиной (II) получают соответствующие металлсодержащие S-изотиокарбамидофталоцианины. Смесь 14,4 ч. *n*-нитрофталимида (III), 3,7 ч. фталевого ангидрида, 15,6 ч. I, 0,2 ч. NH_4-молибдата (IV) и 4 ч. Cu_2Cl_2 в 160 *o*-дихлорбензола (V) нагревают при сильном размешивании 15 час. при 170°; перегонкой с водяным паром отгоняют V, фильтруют и обрабатывают остаток смесью 55 ч. 35%-ной HCl (к-ты) и 800 ч. воды при 90° в течение 2 час., вновь фильтруют, промывают водой и сушат, получают 17,2 ч. Cu-4,4′, 4″-тринитрофталоцианина. Его тонко растирают и суспензируют в 250 ч. воды, прибавляют 30 ч. технич. Na_2S в 50 ч. воды при 20° и восстанавливают в течение 10 час., по окончании р-ции от щел. р-ра отфильтровывают темно-зеленый осадок и промывают его водой. Полученное аминосоединение сушат и суспендируют в 175 ч. 20%-ной HCl (к-ты) и при 10° диазотируют 20 ч. водн. р-ра, содержащего 5,2 ч. $NaNO_2$; затем прибавляют 120 ч. льда и приливают р-р 27 ч. II в 460 ч. воды, причем выделяется N_2, осадок отфильтровывают, промывают 200 ч. 10%-ной HCl (к-ты) и сушат при 60°, получают ~17 ч. хлоргидрата Cu-4,4′, 4″-три-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина. Аналогично, при применении, вместо Cu_2Cl_2, 10 ч. кристаллич. $CoCl_2$ получают ~17 ч. хлоргидрата Co-4,4′,4″-три-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина; а при применении, вместо II, 3,7 ч. S-этилтиомочевины получают ~18,5 ч. Cu-4,4′,4″-три-(S-изотио-N-этилкарбамидо)-фталоцианина. Из 19,2 ч. III, 15,6 ч. I, 0,2 ч. IV и 4 ч. Cu_2Cl_2 в 160 ч. V получают 17,5 ч. Cu-4,4′,4″,4‴-тетранитрофталоцианина, восстановлением которого 40 ч. технич. Na_2S в 70 ч. воды получают Cu-4,4,′4″,4‴-тетрааминофталоцианин; диазотированием последнего 30 ч. водн. р-ра, содержащего 7 ч. $NaNO_2$, и последующей обработкой II получают 19 ч. хлоргидрата Cu-4,4′,4″,4‴-тетра-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина. Аналогично из 19,2 ч. III и 23,7 ч. 4-хлор-5-нитрофталимида получают хлоргидрат Cu-ди-(5-хлор)-4,4′,4″,4‴-тетра-(-S-изотиокарбамидо)-фталоцианина, который последующей обработкой р-ром 10 *г* безводн. Na_2SO_4 в 1 *л* воды переводят в соответствующий трудно растворимый сульфат. 25 ч. I и 0,2 ч. IV при 150° при размешивании понемногу прибавляют к жидкому плаву из смеси 14,4 ч. III, 3,7 ч. фталевого ангидрида, 3,7 ч. хлористого фталила и 3 ч. Cu_2Cl_2, затем нагревают до 200° и еще в течение 1 часа при 200°, готовый плав охлаждают, тонко измельчают, обрабатывают смесью 55 ч. 35%-ной HCl (к-ты) и 800 ч. воды в течение 2 час. при 90°, фильтруют, промывают водой и сушат, получают ~17,2 ч. Cu-4,4′,4″-тринитрофталоцианина, переработкой которого, аналогично указанному выше, получают ~17 ч. хлоргидрата 4,4′,4″-три-(S-изотиокарбамидо)-фталоцианина. В. У.

52425 П. Фталоцианиновые пигменты, устойчивые к действию растворителей. Уисуолл (Solvent stable phthalocyanine pigments. Wiswall Richard H., Jr) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 516238, 6.09.55

Патентуется улучшенный тонкодисперсный, устойчивый к действию р-рителей и H_2SO_4, интенсивноокрашенный, не содержащий галоидов, фталоцианиновый пигмент (фталоцианин металла, напр. Zn-фталоцианин), который характеризуется: а) средним размером частиц $\leqslant 2\mu$; б) кристаллич. строением; в) рентгеновскими линиями максим. интенсивности с межплоскостными расстояниями ~12,7, ~9,7 и ~3,75 A; г) сохранением среднего размера частиц $\leqslant 2\mu$ при кипячении в ксилоле в течение 1 часа; д) не обнаруживает заметного падения интенсивности окраски при длительном хранении в контакте с органич. жидкостью, вызывающей кристаллизацию. Для этого фталоцианиновый пигмент, полученный по способу «кислотного пастирования», в форме крупных кристаллов подвергают размолу с сухим вспомогательным размалывающим материалом для получения пигмента со средней величиной частиц $\leqslant 2\mu$, а в большей части $\leqslant 1\mu$ и размолотый материал обрабатывают органич. жидкостью, вызывающей кристаллизацию. В. Уфимцев

52426 П. Способ получения фталоцианинового пигмента с устойчивой интенсивностью окраски. Грэхэм (Process of producing tinctorially stable phthalocyanine coloring matters. Graham Donald P.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 516751, 20.09.55

Способ получения не содержащего Cl фталоцианинового пигмента (I) (напр. Cu-фталоцианина) в тонкодисперсной форме, характеризующегося устойчивой интенсивностью окраски в ароматич. р-рителях (напр. в ксилоле), состоит в том, что неочищ. I в β-форме подвергают размолу с NaCl в присутствии органич. жидкости, а затем размолотую массу извлекают разб. водн. к-той для удаления соли и органич. жидкости. Патентуемое улучшение этого способа состоит в том, что в качестве органич. жидкости применяют толуол, ксилол и этилбензол, цимол, тетралин или другие жидкие алкилбензолы, содержащие $\leqslant 10$ атомов C и кипящие в пределах 110—210°, или смеси их в кол-ве $\leqslant 50\%$ (5—50%) от веса I. В. Шемякин

52427 П. Способ получения красителей. Роланд (Verfahren zur Herstellung von Farbstoffen. Roland Werner) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 911416, 12.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 12, 2787 (нем.)]

Соединения, содержащие по меньшей мере одну атомную группировку общей ф-лы (I), в частности пери-нафтиндандионы-1,3 (II), нагревают на водяной бане с в-вами, содержащими одну или несколько неароматич. CHO-групп, напр. CH_2O, CH_3CHO, пропионовым, масляным или энантовым альдегидом, фурфуролом или глиоксалем. CH_2-группы II могут быть замещ. галоидами, нитро-, сульфо-, циан-, ациламино- или карбоксильными группами. Полученные продукты пригодны в качестве печатных красок, а также для окраски бумаги, вискозы, каучука, пластич. масс и лаков, высокомолекулярные же продукты также для окраски жиров и масел. 5 ч. II, 200 ч. 85%-ной HCOOH и 20 ч. 30%-ного CH_2O образуют при т-ре р-ции 4,5 ч. продукта, желтые кристаллы, т. пл. 348—500° (разл.). В. Уфимцев

52428 П. Пирроколинокарбоцианиновые красители и способ их получения. Спрейг (Pyrrocolinocarbocyanine dyes and process for the preparation thereof. Sprague Robert H.) [Canadian Kodak Co. Ltd]. Канад. пат. 517104, 4.10.55

Способ получения пирроколинокарбоцианинов общей формулы [C(R²)=C(R¹)—N(Z)—C=C—CH=CH—CH=C—C(Z)=N—C(R¹)=C(R²)]⁺X⁻ (R′ и R²)—H, алкил с 1—6 атомами C или арил ряда бензола; Z — неметаллич. атомы для построения кольца ряда пиридина; X — анион) конденсацией производных пирроколина общей ф-лы C(R²)=C(R¹)—N(Z)—C=CH (обозначения те же)

с 1,3,3-триалкоксипропенами, в которых алкильные группы содержат 1—2 атома С. Конденсацию проводят в присутствии безводн. карбоновых к-т с 2—4 атомами С и бромидов, хлоридов, йодидов, перхлоратов, нитратов или сульфатов щел. или щел.-зем. металлов. Напр., конденсацией 2,3-дифенилпирроколина с 1,3,3-триметоксипропеном в присутствии лед. CH_3COOH и KBr получают пирроколинокарбоцианин, в котором R^1 и R^2— фенильные остатки. Н. Спасокукоцкий

52429 П. Способ получения производных стильбена. Хаякава (スチルベンの新誘導體の製造 法, 早川銀式郎) [日曹化工株式會社, Ниссо како кабусики кайся]. Японск. пат. 5983, 26.08.55

Производные стильбена, пригодные в качестве оптически отбеливающих средств, получают р-цией производных 4,4′-*бис*-[(-4хлор-1,3,5-триазинил-6)-амино]-стильбен-2,2′-дисульфоксилоты общей ф-лы (I) (X-одинаковые или различные ариламиногруппы, напр. NH—C_6H_5, NH—$C_6H_4CH_3$, NH—$C_6H_4SO_3H$) с алифатич. спиртами, напр., CH_3OH. C_2H_5OH, этиленгликолем, глицерином или сорбитом, в присутствии средств, связывающих к-ту; при этом происходит замещение атомов

$$\left[\mathrm{(X)(Cl)C_3N_3{-}NH{-}C_6H_3(SO_3H){-}CH{=}} \right]_2 \quad \mathrm{I}$$

Cl на алкоксигруппы. Реакционную смесь, полученную из 3,7 *г* 4,4′-диаминостильбен-2,2′-дисульфокислоты, 3,69 ч. хлористого циануре и 1,86 ч. анилина и содержащую4,4′-*бис*-[(2-анилино-4-хлор-1,3,5-триазинил-6)-амино]-стильбен-2,2′-дисульфокислоту, нейтрализуют, прибавляют 12,4 ч. этиленгликоля и 1,5 ч. соды, нагревают сначала для отгонки содержащегося ацетона, а затем 5 час. при 97—100° и перемешивании, высаливают NaCl полученную бледно-желтую Na-соль 4,4′-*бис*-[2-анилино-4-(2-оксиэтокси)-1,3,5-триазинил-6-амино]-стильбен-2, 2′-дисульфокислоты; продукт окрашивает из нейтр. среды растительные, а из кислой среды — животные волокна, приобретающие интенсивную синию флуоресценцию. Аналогично Na-соль 4,4′-бис-[(2-анилино-4-хлор-1,3, 5-триазинил-6)-амино]-стильбен-2,2- дисульфокислоты нейтрализуют при перемешивании, прибавляют необходимое кол-во или с некоторым избытком 1 н. метанольного р-ра NaOH, кипятят 3 часа, затем отгоняют CH_3OH и выделяют Na-соль 4,4′-*бис*-[(2-анилино-4-метокси-1, 3,5-триазинил-6)-амино]-стильбен-2,2′-дисульфокислоты, сообщающую окрашиваемым ею волокнам синюю флуоресценцию. В. Уфимцев

52430 П. Алкилированные полиамины (Alkylated polyamines) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Англ. пат. 736914, 14.09.55

Пералкилированные полиамины (ПП) получают р-цией β-галоидированного этиленамина или его соли с гидроокисью щел. металла в р-рителе при pH 7—12 и последующим превращением полученного полиамина обработкой его алкилирующим агентом в ПП. Алкиленадиамины или полиалкиленполиамины могут образовываться при р-ции. Гидроокись щел. металла прибавляют в течение р-ции, причем наличие щелочности проверяют при помощи триазиновой бумажки. В качестве алкилирующего реагента применяют, преимущественно, диметилсульфат (I), а в качестве исходного амина, преимущественно, хлоргидрат β-хлорэтиленамина. ПП применяют для последующей обработки окрасок субстантивными красителями. Приведены следующие примеры получения ПП: а) хлоргидрат β-хлорэтиленамина (II) обрабатывают NaOH в водн. среде; б) тоже с прибавлением этилендиамина или полиэтиленполиамина; в) II в CH_3OH обрабатывают р-ром NaOH в метиловом спирте; получаемые во всех трех случаях продукты подвергают последующей р-ции с I. В. Уфимцев

52431 П. Способ получения диспергирующихся в воде выпускных форм полупродуктов для холодного крашения. Марион, Бьянко (Method of preparing water-dispersible compositions for azo dyeing. Marion Donald E., Bianco Joseph) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2734793, 14.02.56

Выпускные формы полупродуктов, легко образующих водн. дисперсии, пригодные для холодного крашения простых и сложных эфиров целлюлозы и суперполиамидных волокон, получают размолом сильновязких паст, содержащих на каждую 1 ч. ароматич. амина, практически нерастворимого в воде, 0,5—3 ч. диспергатора (напр. устойчивого к к-там, растворимого в воде Mg-сульфоната лигнина) в условиях энергичного размалывающего действия в течение 0,5—5 час.; полученную пасту сушат и растирают в порошок. В примерах указано: а) применение смесителей Вернер-Пфлейдера в качестве аппаратуры для измельчения; б) применение данного способа для диспергирования окиси 4,4′-дихлор-2-аминодифенила, *п*-нитро-*о*-анизидина, *н*-бутиламида 4-метоксиметаниловой к-ты, 4-амино-2,5-диэтоксибензанилида, *о*-аминоазотолуола и его хлоргидрата, 4-(*о*-метоксифенилазо)-1-нафтиламина, хлоргидрата 2-амино-4,4′-дихлордифенилового эфира; в) применение различных торговых марок Na-, Mg- и Ca-сульфонатов лигнина в качестве диспергатора; г) примеры применения полученных выпускных форм для холодного крашения волокон ацетилцеллюлозы и найлона с проявлением анилидом, *п*-хлоранилидом и *о*-анизидидом 2,3-оксинафтойной к-ты. В. Уфимцев

См. также: Цианиновые 52302. Опред. азогрупп в азокрасителях 51637. Светочувствительные краски 51304. История 50295

КРАШЕНИЕ И ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Редакторы *О. В. Матвеева, А. И. Матецкий*

52432. Пригодные для получения волокна мальвоцветные Бомбея. Бетрабет (Fibre-yielding malvales of Bombay. Betrabet S. M.), J. Scient. and Industr. Res., 1956 **(B — C)15, № 6, C146—C148 (англ.)**

В связи с испытываемым в настоящее время в Индии недостатком джута была проверена возможность использования для его замены 16 видов растений семейства мальвоцветных, из числа произрастающих на территории штата Бомбей. Установлено, что по физ. и хим. свойствам близки к джуту только 4 вида: *Malachra capitata*, *Abutilon indicum* (полноценные заменители джута), *Hibiscus tetraphyllus*, *Urena lobata* (пригодные для изготовления только менее качественных изделий — веревок, упаковочной ткани). К. Маркузе

52433. Разделение клеток орто- и паракортекса шерсти. Лево (Essais de séparation des cellules de l'ortho et du paracortex de la laine. Leveau M.), Bull. Inst. text. France, 1956, № 63, 91—96 (франц.; рез. англ.)

Для отделения клеток ортокортекса волокна шерсти обрабатывают 60 мин. при 60° 6 HHCl, после чего пропускают через мешалку. Получаемый фильтрат после 15-ти минутного размешивания фильтруют через фильтр Нуча № 2, задерживающий клетки ортокортекса и <6% клеток паракортекса. Для отделения последних получаемую смесь подвергают размешиванию еще 10 мин., фильтруют через металлич. сито, обрабатывают 1%-ным р-ром NaOH, снова пропускают через мешалку и фильтруют. А. Матецкий

52434. Сверхсокращение шерсти в растворах бромистого лития. Гриффит, Александер

(The supercontraction of wool in lithium bromide solution. Griffith June, Alexander A. E.), Chemistry and Industry, 1956, № 47, 1424—1425 (англ.)

Обработка шерсти в течение 3 час. при 100° в 8 *M* LiBr с последующей промывкой в буферном р-ре (pH 4—9) вызывает необратимое сверхсокращение волокон (до 50% от их исходной длины). Содержание в р-ре следов Br (~10^{-6} *M*), обнаруживаемых лишь спектроскопически, предотвращает сверхсокращение, проявляемое в полной мере при конц-ии Br 10^{-7} *M* и частично в пределах конц-ий 10^{-6}—10^{-7} *M*. Дальнейшее повышение конц-ии Br (в р-ре 8 *M* LiBr) до 10^{-5} *M* приводит к почти полному растворению шерсти. Для достижения устойчивых условий обработки следует удалить следы Br действием малых кол-в $Na_2S_2O_3$. А. Матецкий

52435. Пожелтение подвергнутой термическому разрушению шерсти. Часть I. Мазенг, Ван-Овербеке (Le jaunissement de la laine dégradée thermiquement. 1-e partie. Mazingue G., Van Overbéke M.), Bull. Inst., text. France., 1956, № 62, 27—36 (франц.; рез. англ.)

Сопоставление степени пожелтения в результате выдерживания в вентилируемом термостате 72 часа при 120° белковых волокон показало, что шелк и зеиновое волокно «викара» обнаруживают меньшие изменения сравнительно с шерстью и волокнами казеиновыми и «ардиль». Это связано с отличиями в содержании диаминокислот (пониженное у волокон первой и повышенное у волокон второй группы). Подтверждением участия свободных аминогрупп в названном процессе разрушения белков служит также достигаемое устранение пожелтения при нагреве сульфамидированной шерсти. Равным образом определение содержания свободных аминогрупп (методом динитрофенилирования) в шерсти до и после ее термич. обработки выявило снижение этого показателя на ~30%. А. Матецкий

52436. Вопросы шлихтования. Моров (Probleme der Schlichterei. Moroff H.), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 6, 678—680 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Дана систематич. классификация продуктов для шлихтования, основанная на их растворимости и хим. свойствах: растворимые в воде; водн. суспензии пластич. в-в; растворимые в органич. р-рителях; плавящиеся, не содержащие р-рителей. Поставлен вопрос о проведении шлихтования синтетич. филаментарных волокон в процессе их отделки тотчас же после приготовления. О. Славина

52437. Разработка способа беления тканей из смеси хлопка и штапельного вискозного волокна. Вайнтрауб (Opracowanie warunkow bieleinia tkanin z mieszanek bawelna-wlokno wiskozowe ciete. Wajntraub J.), Przem. wlokienniczy, 1955, **9**, № 6, Biul. Inst. wlokiennictwa, 21 (польск.)

Ткани из смеси хлопка (75%) и штапельного вискозного волокна (25%) предлагается подвергать ферментативной расшлихтовке диастафором, затем варке при 115—120° в р-ре NaOH (4% от веса ткани). По другому варианту варку проводят в тех же условиях, но при замене ~50% NaOH петепоном G (сульфоэфир жирного спирта). Обработка завершается белением в р-ре Na+ClO. Второй способ более дорогой, но обеспечивает большую сохранность и мягкость волокна. Л. Песин

52438. Беление трикотажных изделий. Вейнинг (Die Ce-Es-Bleiche für Maschenware. Weining Karl), Melliand Textilber., 1956, **37**, № 8, 947—948 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рецептура и практика беления: гипохлоритного и перекисного с применением оптич. отбеливающих в-в. И. Фодиман

52439. Влияние температуры и длительности обработки в процессе глажения сливера. Таунenд, Питчер (The effect of temperature and period of immersion in backwashing. Townend P. P., Pitcher R. K.), J. Text. Inst. Trans., 1956, **47**, № 11, T611—T612 (англ.)

Сравнительные опыты глажения сливера, приготовленного из австралийской мериносовой шерсти, при пропуске через воду при т-ре 43, 65 и 82° и длительности обработки 29, 84, 167 и 661 сек. показали, что как повышение т-ры, так и увеличение времени погружения в воду, сопровождаемое соответствующим удлинением сушки, вызывает увеличение обрывности в гребнечесании и снижение средней длины волокон. А. Матецкий

52440. Беление тканей из смеси шерсти и штапельного волокна. Гершов М. М., Комарова Г. Ф., Текстильн. пром-сть, 1957, № 2, 56—57

На комбинате «Ригас-Текстиль» разработан ускоренный способ беления шерстяных и смешанных тканей, основанный на последовательном применении обработок $Na_2S_2O_4$, HCOOH и H_2O_2 в закрытой барке при пропуске CO_2 или в условиях ограниченного доступа воздуха. Длительность названных стадий обработки соответственно 60—80 мин., 30 мин. и 90—150 мин. А. Матецкий

52441. Заварка и фиксирование тканей. Циммерман (Das Brennen unl Fixieren der Gewebe. Zimmermann K.), Textil- und Faserstofftechnik, 1956, **6**, № 1, 45—46 (нем.)

Обзор способов заварки шерстяных тканей (обработка па крабб-машине, мокром декатире, бреннбоке). О. Славина

52442. Изучение фиксирования шерстяных тканей. (II). Влияние pH воды, применяемой для заварки тканей, на их фиксирование. Окадзима, Иноуэ (毛織物のパーマネントセットに關する研究.第 2 報. Crabbing 用水の pH とセット効果. 岡島三郎, 井上哲男), 纖維學會誌, Сэньи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1956, **12**, № 4, 280—287 (японск.; рез. англ.)

Для выявления влияния pH воды при заварке шерстяных тканей их замачивали в воде (1 час, 50°) при значениях pH р-ра 7—10,5, а затем обрабатывали в 6 слоев 5—20 мин. при 100° и давлении валов 0,5—4 *кГ/см²*. При действии на обработанные образцы пара при 100° в течение 10—20 мин. блеск их уменьшался тем в меньшей степени, чем выше была эффективность фиксирования. На основе этого критерия оценки установлено, что наибольшее фиксирование достигается при заварке ткани в условиях pH 9,2. Обработка при pH>8 связана с появлением запаха H_2S и легким пожелтением ткани. Часть I см. РЖХим, 1957, 13223. О. Славина

52443. Сухая карбонизация лоскута. Галчинский (Sucha karbonizacja szmat. Gałczynski Witold), Włockiennictwo, 1956, **5**, № 8, 187—189 (польск.)

Для лоскута наиболее эффективной является сухая карбонизация действием газообразного HCl на оборудовании спец. конструкции. И. Фодиман

52444. Снижение способности шерсти к усадке и свойлачиванию. Ладан (Laine infeutrable et irrétrécissable. Ladam G.), Monit. text., 1956, **18**, № 5, 91, 93 (франц.)

Для обеспечения равномерности хлорирования шерсти, проводимого в целях снижения ее способности к усадке и свойлачиванию, в применяемый р-р гипохлорита с содержанием 1,5—2% активного хлора при pH 2 (добавка HCl) вводят 2—2,7% препарата мелафикс CH. А. Матецкий

52445. Прессованный войлок из шерстяных отходов. Царьков В. Промысл. кооперация, 1956, № 11, 8

Для приготовления войлока из отходов после уплотнения настила на виброплитах, пропитывания р-ром H_2SO_4, уплотнения на молотовой машине, отжима и

сушки полученные листы прессуют на гидравлич. прессе при 100—120° и давл. 100 *атм*. А. Матецкий

52446. Причины возникновения на тканях из полиамидных волокон волнистости и на тканях из вискозного волокна блеска. Гаек (Předcházení vzniku zvlnění polyamidových tkanin a lesklic u tkanin z viskosového hedvábí. Hajek Jan), Textil., 1956, **11**, № 10, 297—298 (чешск.)

Дефекты тканей из полиамидных волокон (волнистость)и из вискозных волокон (блеск) зависят от различия длины отдельных нитей ткани и от проявления их механич. свойств, определяемых показателями модуля растяжимости и эластичности. И. Фодиман

52447. Светопрочность окрасок. Кэлин, Розенберг, (Despre rezistenta la luminá a vopsirilor. Cálin C., Rosenberg S.), Ind. textila, 1956, **7**, № 2, 74—84 (рум.; рез. русск., нем.)

Обзор данных о фотохимич. выцветании окрасок, зависимости его от структуры хромофоров и методах оценки светопрочности. Библ. 18 назв. О. Славина

52448. Улучшение блеска хлопкового волокна. Часть XI. Красители и блеск. Форт, Элиотт, Стрейкер (The improvement of luster of cotton. Part XI; Dyes and luster. Fourt Lyman, Elliott H. J., Stericher Pauline), Text. Res. J. 1955, **25**, № 4, 326—329 (англ.)

Были исследованы выкраски кубовыми красителями, относящимися к трем различным классам (по Валько) в отношении их поведения при обработке мылом. Выкраски красителем, сохраняющим аморфное строение после окисления и обработки мылом, не изменили блеска. Выкраски красителем, кристаллизующимся после обработки мылом, обнаружили некоторое снижение блеска. Но незначительное повышение блеска, достигаемое в случае неприменения обработки мылом не может компенсировать неизбежного при этом резкого снижения прочности окраски к мокрым обработкам. Кроме того, увеличение блеска при отсутствии обработки мылом наблюдается лишь в глубоких оттенках, когда увеличение блеска за счет глубины оттенка намного больше изменений блеска в результате действия мыла. Выбор красителей и способов крашения должен определяться скорее требованиями, предъявляемыми к прочности окраски, чем соображениями, касающимися блеска. Выкраски, обладающие лучшей устойчивостью к трению, будут обладать и лучшим блеском. Вообще же блеск зависит больше от мерсеризации, чем от крашения. Часть X см. РЖХим, 1957, 45763. В. Зелтынь

52449. Усовершенствование механической красильной жгутовой барки. Хуан- И-цю (繩狀染呢機的改進. 黄燮爾), 染化, Жаньхуа, 1956, № 9, 9—10 (кит.)

Усовершенствованная барка, первоначально предназначавшаяся для крашения суконных тканей, как показал опыт, может быть применена и для хлопчатобумажных тканей. В результате соответствующего расположения валов скольжение ткани при продвижении в барке снижено с 13—14% до 4—5%, что улучшает прокрашивание ткани. Г. Богданов

52450. Крашение текстильных изделий при температурах выше 100°.— (Das Färben von Textilien bei Temperaturen über 100° C.—), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 12, 259—260 (нем.)

Крашение при т-ре >100° имеет особое значение в ряде случаев при применении: прямых и сернистых красителей для целлюлозных волокон (в частности, при крашении вискозных куличей); кислотных и кислотно-хромовых красителей для шерсти; дисперсных красителей для синтетич. волокон. О. Славина

52451. Применение хлористого аммония для стабилизации растворов диазосоединения азомина синего О. Тан Шань-фа (氯化銨作凡拉明藍抗碱劑的試驗.驗湯善法), 染化, Жаньхуа, 1955, № 12, 517 (кит.)

Опыты по использованию NH_4Cl для стабилизации р-ров диазосоединения азоамина синего О (взамен обычно применяемых $ZnSO_4$ или $(NH_4)_2SO_4$) дали положительные результаты: р-р в корыте плюсовки продолжительное время остается чистым, нет пенообразования при сочетании, не выпадает клейкий осадок, ткань окрашивается равномерно, значительно повышается прочность окрасок к свету, погоде и трению, улучшается блеск ткани. Г. Богданов

52452. Методы повышения прочности к мокрым обработкам окрасок прямыми красителями и применение катионактивных закрепителей. Бюддиккер-Лёнс (Die Methoden zur Naßechtheitsverbesserung substantiver Färbungen, unter besonderer Berücksichtigung kationaktiver Nachbehandlungsprodukte. Büddicker-Löns H. G.), Z. ges. Textilind, 1956, **58**, № 3, 93—97 (нем.)

Для упрочнения окрасок прямыми красителями применяют обработку CH_2O, диазотирование с последующим сочетанием с азосоставляющей, обработку солями металлов, а также катионоактивными в-вами. Из числа последних наиболее распространены левогены WW, HW, FW и солидогены FFL, FR. Н. Абрамова

52453. Медьсодержащие катионактивные препараты для последующей обработки окрасок субстантивными красителями с целью повышения прочности окраски. Вирт (Cu-haltige kationaktive Nachbehandlungsmittel für die Echtheitsverbesserung substantiver Färbungen. Wirth R.), Prakt Chem., 1956, **7**, № 8, 268—269 (нем.)

Препарат «вофафикс S специальный новый» применяют для последующей обработки окрасок прямыми красителями на хлопке. Приведена таблица красителей, пригодных для этой обработки, с указанием изменений оттенков окраски и достигаемого повышения ее прочности к мокрым обработкам и свету. Окрашенное и тщательно промытое изделие обрабатывают при нагревании в течение 15 мин. до 60—70° и еще 15 мин. при этой т-ре, а затем промывают. Расход препарата составляет 50—100% от веса красителя, но ⩽3% от веса изделия. В. Уфимцев

52454. Приготовление индигового куба ферментативным методом. Часть 1. Исследование процесса и влияние отдельных факторов. Такахара, Торимицу, Танабэ (藍の醱酵建に關する研究. 第1報. 醱經過と之に及ぼす諸因子の影響について. 高原義昌, 烏光美慧子, 田邊脩), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment Assoc., 1956, **14**, № 4, 21—24 (японск.)

Обзор. Библ. 5 назв. Ким Су Ен

52455. Крашение шерсти при низких температурах. Листер (La teinture de la laine à basse température. Lister G. H.), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 8, 463—466 (франц.)

См. РЖХим, 1957, 28291.

52456. Применение ретуширующих веществ для шерстяных тканей. Лукас (Die Verwendung von Retuschiermitteln in der Tuchindustrie. Lucas E.), Melliand Textilber, 1956, **37**, № 10, 1210—1211 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для устранения мелких дефектов окрашенных тканей применяют ретуширующие в-ва в виде спец. карандашей или пластинок, а также туши, наносимой стеклянным пером. Требуется обеспечивать полное исправление дефектов, достаточную прочность окраски, возможность быстрой обработки. После нанесения ретуши ткань прессуют и запаривают. И. Фодиман

52457. Отварка и крашение шелка. Ван Синь-шэн, Лю Бо-кунь (花(素)果緞緯絲的練染法. 王鑫生, 劉伯堃), 染化, Жаньхуа, 1956, № 9, 34—36, 8 (кит.)

Описаны способы отварки и крашения шелковых тканей. Г. Богданов

52458. Крашение полиэфирных волокон. Зигрист (Färben von Polyesterfasern. Siegrist G.), Textil-Rundschau, 1956, **11**, № 9, 520—527 (нем.)

Обзор методов крашения полиэфирных волокон (применение дисперсных красителей с добавкой в-в, вызывающих набухание волокон; крашение под давлением; термозольный способ; образование нерастворимых азокрасителей на волокне). Библ. 2 назв. К. Маркузе

52459. Крашение и печатание полиакрилонитрильных волокон по сандокриловому способу.— (Ueber das Färben und Bedrucken von Polyacrylnitrilfasern nach dem Sandocrylverfahren.—), Chem. Rundschau, 1956, **9**, № 12, 257—258 (нем.)

Обзор. О. С.

52460. Результаты лабораторных исследований в области печатания кубовыми красителями и их практическое использование. Фокс (Practical interpretations of the results of laboratory investigations in the field of vat printing. Fox Maurice R.), Amer. Dyestuff. Reporter, 1956, **45**, № 14, P447—P451 (англ.)

Основные факторы, влияющие на поведение кубовых красителей (К) при печатании,— их окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) и скорость восстановления. Величина ОВП определяет значение электроотрицательного потенциала (ЭОП), при котором происходит полное восстановление К. Поэтому применяемые восстановители должны иметь более высокий ОВП, сравнительно с К. Практически, чем более отрицателен ЭОП красителя, тем труднее протекает восстановление и тем более сильный восстановитель требуется. Маршал и Петерс ввели понятие «лейко-потенциала» (ЛП), как восстановительного потенциала, проявляемого при полном окислении р-ра лейкокрасителя. Прямое измерение ЛП печатных красок и наблюдения за поведением К при печатании позволили установить, что для одних и тех же красителей ЛП в печатных красках, содержащих поташ и ронгалит, больше, чем в разб. р-рах. Это означает, что не все К, применяемые для крашения, пригодны для печатания по ронгалитно-поташному способу. В связи с происходящим во время сушки напечатанной ткани и хранения ее перед зрельником частичным разложением ронгалита для поддержания достаточно высокого ЭОП при обработке в зрельнике необходимо увеличение конц-ии ронгалита. Т-ра сравнительно мало влияет на скорость разложения ронгалита в печатной краске, большее значение имеет применяемая щелочь. NaOH с ронгалитом и гидросульфитом дает более высокий ЭОП, чем K_2CO_3, но способствует увеличению скорости разложения. Продолжительность обработки в зрельнике сильно зависит от скорости восстановления К; напр., в печатной краске, содержащей бритишгум, 5% глицерина и 13,5% поташа, флавантрон, имеющий малый ЭОП (ЛП—735 *мв*) и высокую скорость восстановления, дает хорошие результаты при любых условиях машинной или ручной печати. Он так чувствителен к восстановителям, что восстановительная сила одного шел. бритишгума достаточна для хорошего его фиксирования. Тиоиндиго коричневый G (ЛП — 817 *мв*) требует для удовлетворительного фиксирования конц-ии ронгалита ⩾8% и более длительной обработки в зрельнике без предварительного вылеживания ткани, при котором возможно окисление ронгалита на воздухе. Кубовый антрахиноновый коричневый AR, имеющий очень высокий ЛП (—923 *мв*) и низкую скорость восстановления, при обычных условиях дает выход К на волокне лишь 50% от возможного при оптимальных условиях. О. Славина

72461. Применение модифицированной полиакриловой смолы в печатании пигментами на хлопчатобумажной и вискозной тканях. Новотняк (Możliwości zastosowania modyfikowanej żywicy poliakrylowej do druku pigmentowego na tkaninie bawełnianej i wiskozowej. Nowotniak Kazimierz), Przem. Włókienniczy, 1956, **10**, № 7, Biul. laboratorium kolorystycznego, 9—12 (польск.)

Для опытов печатания пигментами в шаровой мельнице размалывали 70 час. порошки пигментов (100 *г*) с некалином С (20 *г*), ализариновым маслом (10 *г*), 20%-ным р-ром казеина в р-ре буры (I) (50 *г*) и водой (70 *г*) и получали 250 *г* 40%-ной пасты пигмента (II). Применяли также связующее в виде сополимера акриламида (III) и этилакрилата (IV) в соотношении 2,22 ч. III на 100 ч. IV; N, N′,N″-триакрилоилтриметилентриамин — $C_{12}H_{15}O_3N_3$ (V) из акрилонитрила и CH_2O; эмульсионный загуститель VI из I и лаковый бензин. Печатали по хлопчатобумажной и вискозной ткани краской состава: 62,5 *г* II, 400 *г* 40%-ной водн. суспензии сополимера III и IV, 50 *г* мочевины, 500 *г* VI и 60%-ной пасты V, с использованием 4 пигментов — ганза желтого Г, гелиогена зеленого Г, гелиогена голубого Б и перманента красного Ф4Р. Оптимальная т-ра закрепления пигмента в течение 5 мин: на хлопчатобумажной ткани 110°; на вискозной 130—135°. Полученные набивки отличаются чистотой тона, хорошей прочностью к стирке и удовлетворительной к трению, но по качеству уступают полученным пигментами — Орема и Акраминами. Приведены методики синтеза III и V, получения водн. суспензии сополимера III и IV и приготовления I и VI. Даны общий обзор и характеристика свойств и методов применения имеющихся в настоящее время на мировом рынке продуктов для пигментного печатания. И. Ф.

53462. Расход ронгалита при получении цветных вытравок на тканях, окрашенных нерастворимыми азокрасителями. Шэнь Вэнь (納夫妥拔色雕白粉用量試驗. 沈文), 染化, Жаньхуа 1955, № 8, 337 (кит.)

52463. Применение кубозолей совместно с солями железа в резервной печати. Чэнь-Чжэнь (可溶性還原染料鉄鹽防染法. 陳珍), 染化, Жаньхуа, 1955, № 10, 422—423 (кит.)

Нанесение на азотолированную ткань резервной печатной краски, содержащей кубозоль, загустку, $Fe(OH)_3$ и $FeSO_4$ с последующим сочетанием с диазосоставляющей позволяет получать яркие расцветки кубозолями по фону образующегося нерастворимого азокрасителя. После пропуска через воздушный зрельник и перед промывкой необходима обработка горячим р-ром H_2SO_4. Преимущества способа: простота осуществления, высокая прочность окрасок, малая стоимость. Г. Б.

52464. Исследования в области усовершенствования текстильных изделий для нужд армии. [Канада] Холмс, Терл (Textile research and development for the armed forces. Holmes G. T., Turl L. H.), Canad. Text. J., 1956, **73**, № 16, 31—34, 37 (англ.)

Обзор задач в области научного исследования и пром-сти. С. Светов

52465. Применение обработки на пескоструйной машине в отделке текстильных изделий. Джонсон (Sandblasting as a new technique in fabric finishing? Johnson A.), Text. Manufacturer, 1956, **82**, № 974, 59—60 (англ.)

Опыт применения обработки на пескоструйной машине образцов шерстяной ткани и войлока выявил возможность получения на них эффекта типа достигаемого при ворсовании. Образец трикотажного изделия после обработки оказался разрушенным. П. Морыганов

52466. Синтетические смолы и целлюлозные препараты как несмываемые аппреты для хлопчатобумажных тканей. Гуськова Л. Г., Сб. научн. работ. Моск. ин-та нар. х-ва, 1956, вып. 8, 171—185

Аппрет на основе латекса СВХ сохраняется на тканях после 10 стирок на ~50%, сообщает значительное увеличение прочности ткани на истирание (~90%) и несколько увеличивает прочность на разрыв. Целлюлозный аппрет Л также удерживается на тканях после 10 стирок на ~50%, повышает прочность на истирание (до 30%) и несколько повышает прочность ткани на разрыв. Метакриловый аппрет повышает прочность тканей на истирание и на разрыв, однако вследствие неустойчивости к мокрым обработкам (полностью смывается с ткани после 5 стирок) не может оказать существенного влияния на увеличение носкости тканей, подвергающихся частым стиркам. Крахмальный аппрет смывается после первой стирки. Н. Абрамова

52467. Обработка тканей синтетическими смолами. Хендрикс (Kusthars-finishes. Hendriks K. J. H.), Textiel. ind., 1956, 36, № 1, 18—19 (голл.)

Обзор способов применения синтетич. смол для обработки тканей (снижение способности к усадке, придание огнестойкости). Л. Песин

52468. Усадка шерстяных тканей. Ван-Овербеке (Le retrait des tissus de taine. Van Overbèke M.), Ind. text., 1956, № 839, 747—751 (франц.)

Наличие внутренних напряжений, создающихся на всех стадиях произ-ва, приводит к усадке шерстяных тканей в процессах утюжки. Степень усадки зависит от величины этих напряжений, структуры тканей, способа крашения, способа и режима декатировки. Ткани, окрашенные в волокне или ленте, дают, как правило, меньшую усадку сравнительно с окрашенными в волокне. Вопрос о способе придания шерстяным тканям устойчивых линейных размеров не получил пока полного разрешения. Следует учитывать, что невозможно предъявлять ко всем тканям одинаковые требования в части допустимой усадки по основе и по утку ($\leqslant 1\%$). А. Матецкий

52469. Бромсодержащие фосфонитрилаты как вещества, придающие хлопку огнестойкость. Хамалейнен, Гатри (Bromine-containing phosphonitrilates as flame retardants for cotton. Hamalainen Carl, Guthrie John D.), Text. Res. J., 1956, 26, № 2, 141—144 (англ.)

Фосфонитрилхлорид $(PNCl_2)_n$ получают р-цией между PCl_5 и NH_4Cl в среде тетрахлорэтана, в результате которой образуются тримеры и тетрамеры: $Cl_2P = NPCl_2 = N - PCl_2 = N$; $Cl_2P = N - PCl_2 = N - PCl_2 = N - PCl_2 = N$ (циклические). Оба эти соединения придают хлопчатобумажным тканям огнестойкость, но в то же время снижают их прочность (действие образующейся при гидролизе HCl). Для исключения этого вредного влияния хлор замещают группами $CH_2 = CHCH_2O-$ или $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2O-$. Водн. эмульсиями полученных эфиров пропитывали хлопчатобумажные ткани для придания им огнестойкости. Лучшие результаты из испытанных в-в дал полимеризованный продукт взаимодействия бромоформа и аллилфосфонитрилата. П. Морыганов

52470. Воздухопроницаемые прорезиненные ткани для резиновой и обувной промышленности. Дуриан Бласко (Priedušný pogumovaný textil pre obuv gumárenskej a obuvnickej výroby. Durian A., Blasko J.), Kozařství, 1955, 5, № 10, 187—188, 189 (словац.)

Для повышения воздухопроницаемости прорезиненной ткани в состав резинового клея, применяемого для пропитки и склейки деталей текстильной обуви, добавляют динитрозопентаметилентетрамин $C_5H_{10}O_2N_4$ (I). I обладает вулканизирующим действием и позволяет снизить кол-во вулканизатора; он начинает возгоняться при 60—95°, поэтому смешивание следует проводи при $\leqslant 40°$. Хранить I нужно в прохладном помещении, вдали от сушилок и отопительных установок. В резиновую смесь I вводят в последнюю очередь при тщательном перемешивании. Процесс склейки не отличается от обычного. Относительная воздухопроницаемость определялась на приборе Федорова и достигала 18 000—36 000 *мл/час* (при обычном резиновом клее — 6000 *мл/час*). Обработанная по новому методу ткань не создает никаких затруднений при дальнейших операциях. З. Бобырь

52471. Таблицы текстильных вспомогательных веществ, не выпускаемых во Франции.— (Liste de produits auxiliaires textiles non fabriqués en France.—), Rev. text., 1956, 55, № 8, 530—548 (франц.)

Приведены названия и краткие данные о составе и назначении не выпускаемых во Франции текстильных хим. вспомогательных препаратов. А. Пакшвер

52472. Обзор новых достижений в текстильном производстве. Новый восстановитель для крашения и печати. Холл (A review of current developments in textile processing. A new reducing agent useful in dyeing and printing. Hall A. J.), Indian Text. J., 1955, 66, № 782, 84—87 (англ.)

Диоксид тиомочевины является сильным восстановителем в кислой среде. Применение его вместо ронгалита позволяет окрашивать кубовыми красителями в кислой среде шелк, шерсть и ацетатное волокно. Синие красители с красноватым оттенком, обеспечивающие на хлопке прочные окраски, получают обработкой солью Cu-продукта сочетания диазотированного дианизидина с 1 молем нафтолдисульфокислоты и 1 молем пиразолона, содержащего метильную группу в положении 3. Стойкость шерсти к действию бактерий повышают введением заместителей в амино- и фенильные группы кератина с образованием новых поперечных связей (напр., обработкой эпихлоргидрином и уксусным ангидридом, 4,6-бисхлорметил-1,3-диметилбензолом, динитрофторбензолом). Н. Абрамова

52473. Применение поляризационного микроскопа для распознавания текстильных волокон в их смесях. Провведи (Sull'impiego del microscopio polarizzatore per l'identificazione di miscele di fibre tessili Provvedi Fosco), Chimica e industria, 1956, 38, № 8, 696—697 (итал.)

Обзор. Библ. 11 назв. И. Фодиман

52474. Анализ текстильных вспомогательных продуктов. II. Хуве (Analisi dei prodotti ausiliari tessili. II. Hoeve, van der), Tinctoria, 1956, 53, № 1, 15—19 (итал.)

Описание методов хим. анализа текстильных вспомогательных препаратов: катионактивных, анионактивных, неионогенных, а также их смесей. Часть I см. РЖХим, 1956, 66293. Д. Кантер

52475 П. Методы и аппаратура для обработки текстильных изделий. Ханней, Килби (Methods of and apparatus for, treating textile or like materials. Hannay Robert S. E., Kilby William) [Sandfast Dyers and Printers Ltd.]. Канад. пат. 514010, 21.06.55

Разработан способ обработки текстильных изделий по непрерывному методу в красильных, белящих, варочных и других р-рах, при котором указанные р-ры заливают поверх слоя расплавленного металла, не реагирующего ни с обрабатываемым изделием, ни с р-ром. Расплавленный металл залит в вертикальный аппарат V-образной формы, снабженный в нижней части направляющим роликом. Ткань проходит через р-р и, не выходя на воздух, непосредственно поступает в расплавленный металл, проходит в нем вниз до дна аппарата, огибает ролик, поднимается вверх и выходит на воздух. При этом происходит равномерный отжим ткани при

постоянном давлении и нагревании. Т-ра плавления металла ⩽100°. Н. Абрамова

52476 П. Способ обработки волокон из регенерированной целлюлозы перед вязаньем, ткачеством, перемоткой, кручением (Method of treating regenerated cellulose fibres prior to knitting, weaving, winding or twisting) [Mettallges. A.-G.]. Англ. пат. 719535, 1.12.54

Для улучшения технологич. свойств волокон из регенерированной целлюлозы их обрабатывают перед вязаньем, ткачеством, перемоткой или кручением водн. р-ром или дисперсией (pH 4—7) анионактивного поверхностноактивного в-ва, содержащего⩾1 кислотной группы и состоящего из первичного или вторичного простого эфира H_3PO_4, содержащего анионный поверхностноактивный радикал, присоединенный к COOH через промежуточную цепь продукта полимеризации окиси алкилена, или из карбоновой к-ты, в которой анионный поверхностноактивный радикал (являющийся алифатич. радикалом, содержащим⩾8 атомов C или алкилзамещ. ароматич. или гидроароматич. радикалом, содержащим ⩾9 атомов C) присоединен к COOH через цепь продукта полимеризации окиси алкилена. Эфиры H_3PO_4 могут содержать 1 или 2 анионные поверхностноактивные группы или 1 такую группу и радикал, содержащий⩾1 свободную OH-группу, напр. производные полигликоля или полиглицерина. Анионоактивные в-ва можно применять совместно с катионоактивными, или вместе с нейтр. маслами, жирными спиртами, амидами жирных к-т или третичными эфирами H_3PO_4. Приведены примеры анионоактивных в-в: 1) продукт р-ции $CH_2ClCOOH$ с продуктом конденсации 1 моля октадецилового спирта с 6 молями окиси этилена (I); 2) вторичный *о*-фосфат продукта конденсации 1 моля олеилового спирта с 8 молями I; 3) смешанный вторичный эфир H_3PO_4, получаемый этерификацией 1 моля H_3PO_4 1 молем продукта конденсации 1 моля стеаринового спирта с 8 молями I, или с 1 молем полиэтиленгликоля; 4) смешанный вторичный эфир H_3PO_4, получаемый из 1 моля H_3PO_4 и 1 моля продукта конденсации 1 моля олеилового спирта с 8 молями I, или с 1 молем продукта конденсации 1 моля стеаринового спирта с 8 молями I. В примерах 3 и 4 указана также обработка продуктом р-ции стеариновой к-ты с триэтаноламином. Ю. Вендельштейн

52477 П. Способ удаления минеральных масел с растительных волокон (Perfectionnements au procédé pour éliminer l'huile minérale des fibres végétales) [Lockport Cotton Batting Co.]. Франц. пат. 1032681, 3.07.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7350 (нем.)]

Для удаления загрязняющего минер. масла прядильные обраты замачивают в воде и отжимают до остаточного содержания влаги 45—55% (от веса волокна). Затем для удаления масла пропускают через них 10 мин. ток воздуха т-ры 120—160°, что одновременно снижает влагосодержание до 30%, а затем и ниже в результате заключительной обработки воздухом при более низкой т-ре. Б. Энглин

52478 П. Способ мойки шерсти органическими растворителями (Solvent scouring of wool) [Distillers Co. Ltd and Whitehead (Laisterdyke), Ltd W. and J.]. Англ. пат. 739166, 26.10.55

В процессе мойки шерсть обрабатывают 1—2 часа при 50—60° бутиловым спиртом (*н-*, *изо-*, *втор*, *трет*бутанол), после чего отжимают и снова обрабатывают спиртом. Обработку можно проводить также в барке в течение∼7 мин. при перемещении шерсти с помощью бороны. Предусматривается также использование смеси амилового спирта и сивушного масла. А. Матецкий

52479 П. Метод снижения способности шерсти к усадке и свойлачиванию. Рюменс, Ракке-манн (Verfahren zum Schrumpf- und Filzfestmachen von Wolle. Rümens Wilhelm, Rackemann Curt) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A-G]. Пат. ФРГ 947965, 23.08.56

Для снижения способности шерсти к усадке и свойлачиванию проводят ее хлорирование р-рами, содержащими активный хлор и метилольные производные глиоксальуреидов. Напр., 100 ч. мытой шерсти обрабатывают (длина ванны 1 : 40; 15°; 90 мин.) р-ром, содержащим (в *г/л*) 2—30%-ной HCl; 0,8 тетраметилолглиоксальдиуреида и 0,5-активного хлора. Хлорсодержащее соединение добавляют в р-р после 5—15-минутной обработки в нем шерсти. После промывки проводят антихлорирование $NaHSO_3$ или $Na_2S_2O_3$ 10 мин. при∼20°, промывку, сушку. Такая обработка обеспечивает равномерность хлорирования шерсти, устойчивость применяемых р-ров, устранение запаха, снижение расхода активного хлора. А. Матецкий

52480 П. Способ повышения накрашиваемости изделий из полиамидных волокон. Вулер, Лоу, Колман (Verfahren zur Verbesserung der Färbbarkeit von Polyamidtextilstoffen Wooler Alan Metcalf, Lowe Arthur, Coleman Denis) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Пат. ФРГ 943589, 24.05.56

Для повышения накрашиваемости изделия обрабатывают линейным полиалкиленимином, содержащим одну или две конечные аминогруппы и отвечающим ф-ле: $H_2N-[(CH_2)_nNH-]_m-(CH_2)_n-X$, где *n* имеет одинаковое или различное значение для различных полиметиленовых групп молекулы и равно 2, 3, 4, 5, или 6; *m*—целое число больше 0 и X — галоид, NH_2- или OH-группа. Полиэтиленимины получают обработкой этиленимина в водн. р-ре аммиаком или едкой щелочью в присутствии инициатора, напр. HCl. В качестве р-рителей могут применяться вода, спирты, толуол, ксилол и др. или их смеси. Обработка полиамидного материала производится в присутствии р-рителей полиалкилениминов при т-ре⩽100°, в течение∼1 часа (возможно и 2—3 мин) с последующим отжимом, промывкой и сушкой. Процесс может осуществляться непрерывно. Пример (в вес. ч.): 1 ч. полиамидной пряжи нагревают 30 мин. при 95° в 25 ч. 5%-ного р-ра триэтилентетрамина в изопропаноле. Пряжу промывают сначала водой, потом теплой 1%-ной CH_3COOH и наконец теплой водой; затем высушивают при 50—60° на воздухе. Обработанная таким образом нить сохраняет прочность исходной. 1 ч. обработанной (и параллельно необработанной) полиамидной пряжи окрашивают при 85° 45 мин. в кислой красильной ванне, приготовленной добавлением к 50 ч. воды 0,03 ч. 85%-ной HCOOH 0,1 ч. Na_2SO_4 и 0,04 ч. красителя нафталиншарлахкрасного 4RS. Колориметрич. определения установили, что обработанная пряжа присоединила в 2,4 раза большее кол-во красителя сравнительно с необработанной. **Р. Нейман**

52481 П. Способ одновременного крашения и аппретирования текстильных материалов. Пирер (Verfahren zum gleichzeitigen Färben und Appretieren von Textilien. Pierer Heinz). Пат. ФРГ 923544, 17.02.55 [Textil-Praxis, 1955, **10**, № 6, 612 (нем.)]

Во изменение способа, описанного в пат. 922162 (РЖХим, 1957, 2247), на подлежащий крашению и отделке текстильный материал сначала наносят, напр. плюсованием, смесь способных к сочетанию компонентов, в частности нафтол и диазосоединение в устойчивой индифферентной форме. В кислом проявительном р-ре создают условия образования красителя при одновременном нанесении аппретирующих препаратов, напр. придающих гидрофобность. О. Славина

52482 П. Способ получения прочных окрасок. Хаппе (Verfahren zur Herstellung von echten Färbungen. Happe Wilhelm) [Farbwerke Hoechst A.-G.

vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 933271, 22.09.55

Для получения на изделиях из шерсти, полиамидных волокон или смесей из них прочных окрасок применяют кислотные красители, содержащие одну или несколько групп — SO_2— CH = CH_2 или —SO_2 — CH_2 — CH_2— —X (X — атом галоида или группа —O—SO_3H), при введении в красильную ванну мочевины и полигликолевого простого эфира высокомолекулярного оксисоединения (напр., продуктов конденсации высокомолекулярных спиртов или фенолов с окисью этилена). Крашение ведут в нейтр. или кислой среде. Мочевины и полигликолевого эфира добавляют от 0,5 до 5% (лучше 1—2%) от веса волокна, причем соотношение указанных добавок можно брать различное. Н. Абрамова

52483 П. Крашение текстильных изделий. Уорд, Хаггерти (Dyeing of textile materials. Ward George C., Haggerty William T., Jr) [Celanese Corp. of America]. Канадск. пат. 512019, 19.04.55

Для крашения изделий из синтетич. и ацетилцеллюлозных волокон их обрабатывают в водн. р-ре, содержащем лейкопроизводное кубового красителя, и на каждые 100 вес. ч. воды — 0,1—1 ч. карбоната щел. металла, 0,5—10 ч. алкиламина (для ацетилцеллюлозного волокна — этанол- или диэтаноламина) и 3—25 ч. смешивающейся с водой органич. жидкости, вызывающей набухание волокна (напр., бутилкарбитола). Длительность обработки 10—30 мин. при 40—60°, затем 30—90 мин. при 70—90°, после чего проводят окисление лейкосоединения. Н. Абрамова

52484 П. Способ многоцветной печати текстильных и других материалов и приспособление для нее. Мейтнер (Vielfarbendruckverfahren zum Bedrucken von Textilien und anderen Stoffen und Vorrichtung. Meitner Walter) [Isotope Development Ltd]. Пат. ФРГ 930630, 21.07.55

Для быстрого обнаруживания степени загрязнения данной печатной краски (К) при многоцветном рисунке К с предыдущего вала, в состав печатной К, загрязнения от которой наиболее вероятны, вводят радиоактивные в-ва. С помощью спец. приспособления в процессе работы измеряют радиоактивность последующих К, характеризующую их загрязненность. При обнаружении кол-в загрязняющей К, превышающих допустимые, добавляют соответствующее кол-во свежей К. З. Панфилова

53485 П. Способ получения на тканях многоцветных рисунков. Рюккерт (Verfahren zur Erzeugung von farbigen Mustern auf Geweben. Rückert Walther). Пат. ГДР 10294, 22.08.55

Способ получения многоцветных рисунков на ворсованных тканях с вытканными узорами, при котором на созданные в ткачестве по рисунку участки ткани методом аэрографии наносят пигментные красители. Конденсация связующего в-ва и фиксация красителя достигаются нагреванием ткани ИК-лучами или горячим воздухом. Н. Абрамова

52486 П. Состав для придания водоупорности. Бернем (Water repellent composition. Burnham Robert R.) [United Carbide and Carbon Corp.]. Пат. США 2737458, 6.03.56

Применяют твердый состав, эмульгирующийся в горячей воде и состоящий из 35—65% воска (в том числе до 5% карнаубского воска); 5—20% фиксатора, представляющего собой водорастворимую, способную к диссоциации Zr или Al соль низшей жирной к-ты с 2—4 атомами С [в том числе ацетат Al, формиат Al, ацетат Zr, оксихлорид Zr и $ZrO(NH_4CO_3)_2$]; 3—6% эмульгатора для системы вода в масле, представляющего собой эфир сорбита или сорбита и полиоксиэтилена и высшей жирной к-ты с 16—18 атомами С (напр., олеиновой); 0,1—1,5% в-ва, обладающего одновременно гидрофобизирующими и эмульгирующими свойствами и состоящего из поливалентной соли Al или Zr и жирной к-ты с длинной цепью, содержащей 10—18 атомов С (напр., дистеарата Al); 1—5% в-ва, придающего нерастворимость и являющегося связующим типа поливинилового спирта, предпочтительно гидролизованного на 86—98%, и оксиэтилцеллюлозы; 5—15% гигроскопич. в-ва, препятствующего высыханию твердого состава и представляющего собой многоатомный спирт, содержащий 2—6 гидроксилов при отсутствии других функциональных групп, напр. сорбит, глицерин или полиэтиленгликоль, а также (иногда) 0,1—2% лаурилсульфата Na. Напр., сплавляют при 85° 35 ч. парафина, 0,25 ч. карнаубского воска, 0,25 ч. дистеарата Al, 3,5 ч. минер. масла или петролатума, 4,75 ч. олеата сорбита и 4,75 ч. олеата полиоксиэтиленового эфира сорбита. 1,85 ч. высоковязкого поливинилового спирта, гидролизованного на 86—98%, растворяют, энергично перемешивая при 10—15° в 20,65 ч. воды, к которой добавлено 10 ч. сорбита и 0,5 ч. лаурилсульфата Na. Эту дисперсию нагревают до 40° и медленно при энергичном перемешивании приливают к вышеуказанной масляной фазе при 75—85°. Через 5 мин. при работающей мешалке постепенно добавляют 18,5 ч. порошкообразного ацетата Al, по окончании добавления которого перемешивают еще 5 мин. и прекращают нагревание. При 60—65° состав отверждают путем быстрого охлаждения, после чего превращают в хлопья, кусочки, стружку или выдавливают для придания удобной для применения формы. Перед употреблением твердый состав разводят до 1—3%-ной конц-ии водой при 65—85°. Для придания водоупорности изделия погружают в полученную дисперсию, напр. на 30 сек., отжимают до привеса 50—80% и высушивают. В. Пахомов

52487 П. Способ обработки текстильных изделий и состав для него. Никкерсон (Composition for and treatment of textile materials. Nickerson Ralph F.) [Monsanto Chemical Co.]. Пат. США 2725308, 29.11.55

Для обработки текстильных изделий (преимущественно целлюлозных) применяют водн. р-ры, содержащие: 1) в-во типа метилолацетилендиуреидов с содержанием 3,5—4 молей связанного CH_2O на 1 моль ацетилендиуреида или метилолгидантоинов с содержанием 1,8—2 молей связаного CH_2O на 1 моль гидантоина или их смесей; 2) водорастворимое полигидросоединение, состоящее из атомов С, О и Н и 3) водорастворимый сополимер соединения, относящегося к группе ненасыщ. алифатич. дикарбоновых к-т и ангидридов, имеющих 4—8 атомов С, а также смесей указанных к-т и ангидридов с алкилированными сложными полуэфирами указанных к-т с содержанием в алкильной группе 1—4 атомов С, с в-вом, способным к сополимеризации с указанными выше компонентами, из группы полимеризующихся виниловых и винилиденовых соединений, имеющих одиночную группу CH_2=C<. Указанный р-р имеет pH < 3. Частично высушенный текстильный материал подвергают механич. обработке прессованием, изменяющим структуру поверхности ткани, и нагревают до образования на ткани нерастворимой в воде смолы. Н. Абрамова

52488 П. Способ облагораживания целлюлозных и гидратцеллюлозных текстильных изделий. Лейпин, Армбрустер, Хартман (Verfahren zum Veredeln von Cellulose- und Cellulosehydrat-Textilgut. Leupin Oscar, Armbruster Richard, Hartmann Adolf) [Badische Anilin-&-Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 936924, 22.12.55

Уменьшение усадки, набухания и увеличение прочности в мокром состоянии, а также гидрофобности цел-

люлозных текстильных материалов достигаются пропиткой их одно- или двухванным способом в присутствии кислых катализаторов р-ром метилолацетилендимочевины, с содержанием >2 метилольных групп, и р-рами высокомолекулярных спиртов, аминов или амидов карбоновых к-т, не содержащих метилольных групп; или пропиткой одною ванным способом водорастворимыми или легко диспергируемыми в воде продуктами конденсации этих компонентов с последующим отжимом, сушкой и термич. обработкой. П р и м е р. Ткань из целлюлозных волокон обрабатывают несколько минут в р-ре,содержащем в 1 *л* 75 *г* тетраметилолацетилендимочевины, 100 *г* 10%-ной водн. эмульсии октадецилового спирта и 5 *г* γ-хлормасляной к-ты, отжимают, высушивают при 90° и подвергают термич. обработке (15 мин. при 130°). Обработанная ткань характеризуется повышенной водоупорностью и пониженными набуханием и усадкой с сохранением этих свойств после многократной стирки в кипящем р-ре мыла. А. Волохина

52489 П. Способ гофрирования и тиснения узоров; новые промышленные изделия, получаемые по этому способу. **Д е л а т р** (Procédé de gaufrage ou de frappage et produits industriels nouveaux obtenus par ce procédé. D e l a t t r e L.). Франц. пат. 1098597, 8.08.55 [Teintex, 1956, **21**, № 2, 159 (франц.)]

Для гофрирования и тиснения узоров применяют гравирующее приспособление в виде ткани из особо твердых и упругих нитей спец. переплетения. Это приспособление при прижатии его действием пресса или отжима между парой гладких валиков дает на обрабатываемом изделии рисунки. Обработку рекомендуется проводить в теплой и влажной среде при соответствующем pH. Д. Кантор

52490 П. Способ нанесения рельефного рисунка на поверхность изделий, содержащих термопластические искусственные вещества. **М ю л л е р - Х о х ш т р а с с е р** (Verfahren zur Herstellung von gemusterten mechanischen Verformungen auf thermoplastische Kunststoffe enthaltenden Flächengebilden. M ü l l e r - H o c h s t r a s s e r H e r m a n n - G e o r g) [Cilander A.-G.]. Пат. ФРГ 942265, 3.05.56

Способ состоит в том, что на пленки и ткани из термопластичных синтетич. и искусств. волокон наносят, согласно рисунку, путем печатания состав, содержащий резервирующие в-ва (РВ), препятствующие в дальнейшем переходу тепла в соответствующих участках от нагретого формующего приспособления — каландра, гравированного вала, штампа и т. д. Принцип действия РВ, характеризуемых коэф. теплопроводности при 30° <0,05, основан на том, что в условиях горячего прессования, тиснения и пр., РВ плавятся, на что и расходуется теплота, поступающая от формующего аппарата, в результате чего защищенные РВ места термопластичного материала остаются неизмененными. Такой процесс позволяет осуществлять многочисленные и разнообразные комбинации механич. изменения поверхности изделия с крашением и набивкой по типу применяемых обычно для тканей. К РВ относятся клеящие в-ва (трагант, крахмал, желатина, казеин, производные целлюлозы и др.) или не обладающие клеящими свойствами (порошок талька, костяная мука, опилки, измельченные волокна и пр., применяемые с добавкой фиксирующих в-в). Само механич. изменение плоской поверхности изделия производится по способу набивки нагретого до пластического состояния материала гладкими валами или выпуклыми, с рельефным тиснением. Проводится не менее двух набивок различных РВ и не менее двух различных механич. обработок для создания узорчатой структуры. Кроме того, применяются обычные операции для придания крепового эффекта и улучшения оптич. свойств деформированного материала. П р и м е р. На ткань из полиамидного волокна наносят, согласно рисунку, теплоизолирующую массу, содержащую: гуммиарабика 1 : 1 (1 часть гуммиарабика + +1часть воды) 900 *г*, воды 90 *г*, скипидара 10 *г*; затем при 150° ткань обрабатывают на каландре до сильного блеска, РВ отмывают и ткань высушивают. Получается слегка блестящий рисунок на сильно блестящем фоне, причем этот эффект может быть усилен крашением, так как различно обработанные участки ткани накрашиваются неодинаково. Р. Нейман

52491 П. Текстильные изделия с содержанием искусственных белковых волокон.— (Textiles containing artificial fibres of protein) [American Patents Corp.]. Англ. пат. 738687, 19.10.55

Для образования на гладкой поверхности искусств. белковых волокон трещин холст, ленту, пряжу или изделия из окрашенных или неокрашенных смесей этих и других волокон (хлопка, льна, белковых, полиамидных, гидратцеллюлозных) пропускают под натяжением или в свободном состоянии через барку с водой или водн. р-ром нейтр. или кислой соли аммония, щел. или щел.-зем. металла. Т-ра обработки 30—100°. Затем проводят сушку в релаксированном состоянии. А. Матецкий

52492 П. Противомольный состав. **В о л ь ф** (Mothproofing. W o l l f E r n s t A.) [Merck and Co., Inc.]. Канад. пат. 510753, 8.03.55

Состав для придания текстильным изделиям молестойкости, применяемый в виде р-ра в органич. р-рителе, содержит в основном 1,1-*бис*-(*п*-хлорфенил)-2,2,2-трихлорэтан (I) и ~2—15% (от веса последнего) пластификатора (II), напр. дибутилфталата, три-*о*-крезилфосфата или метилабиетината.Добавка II препятствует кристаллизации I на изделии после нанесения состава. Я. Кантор

52493 П. Способ повышения взаимосвязанности полиакрилнитрильных и полиамидных нитей в изделиях из них. **Г ю н т е р** (Verfahren zur Verbesserung der Hafteigenschaften von Stoffen auf Polyacrylnitril oder Polyamidbasis. G ü n t h e r G o t t f r i e d), [Phoenix-Gummiwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 944211, 7.06.56

Известный способ повышения способности тканей проклеиваться каучукоподобными в-вами, основанный на применении полиизоцианатов, эффективен для тканей из полиакрилонитрильных или полиамидных волокон только после предварительной обработки H_2O_2 или другими окислителями (перекисью натрия, перборатом, перекисью дибензоила и др. или их смесями). Обработку проводят с подогревом или без него. К окислителям можно прибавлять смачиватели, щелочи или к-ты. При этом во всех случаях достигается повышение взаимосвязанности нитей в ткани, а также лучшее проклеивание при прорезинивании. П р и м е р. Ткань из полиакрилонитрильного волокна нагревают 30 мин. в 3%-ном р-ре H_2O_2 до 60—80°. После тщательной промывки и сушки ткань погружают в 20%-ный р-р полиизоцианата и высушивают. Затем ткань пропитывают р-ром каучука и вулканизуют обычным способом. Р. Нейман

52494 П. Способ обработки стеклянных волокон. **М о т т е р, Э л т о н** (Procédé de traitement des fibres de verre. M o t t e r T h e o d o r e J., E l t o n W i l l i a m L.) [Libbey-Owens — Ford Glass Co.]. Франц. пат. 1106077, 13.07.55, [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 154—155 (франц.)]

Для заключительной обработки стеклянных волокон, повышающей их гибкость, применяют пластич. в-ва, связывающие поверхностные слои волокон с их серединными участками. Для этого применяют кремнийорганич. соединения: диаллилдиэтоксисилан, винилтрихлорсилан, растворимые соли винил- и аллилсилоксанола, винилтриэтоксисилан. Для приготовления р-ра подкисляют воду HCOOH до pH 3,2—4,6 и прибавляют

винилтриэтоксисилан при размешивании. Ткань обрабатывают полученным гомогенным, прозрачным р-ром, предварительно разбавл. водой. Затем ткань высушивают при относительно низкой т-ре, напр., в накатанном на перфорированный валик виде в сушилке при 121° в течение 18 час.

Обработанные изделия отличаются повышенной прозрачностью. Р. Нейман

См также: История 50295—50297

ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ПИРОТЕХНИЧЕСКИЕ СОСТАВЫ. СРЕДСТВА ХИМИЧЕСКОЙ ЗАЩИТЫ

Редактор *М. С. Фишбейн*

52495. Безопасные взрывчатые вещества в твердой оболочке. Деффе (Les explosifs de sécurite à gaine rigide. Deffet Louis), Explosifs, 1956, **9**, № 3, 80—86 (франц.)

Исследовалось влияние твердой оболочки на скорость детонации безопасных взрывчатых в-в, состоящих из смеси нитроглицерина, нитрогликоля, тринитротолуола, NH_4NO_3, NaCl и древесной муки с оболочкой из прессованного NaCl. Показано, что скорость детонации зависит в основном от состава взрывчатого в-ва и что испытанные образцы взрывчатых в-в вполне пригодны для работ в шахтах, опасных по газу. Такие взрывчатые в-ва можно непосредственно покрывать твердой оболочкой, минуя промежуточную стадию патронирования их в бумагу, что позволяет надежнее соединять их с капсюлем-детонатором, а также изготовлять одновременно мощные и безопасные взрывчатые в-ва. М. Фишбейн

52496. Текучесть бензина, загущенного напалмом. Агостон, Харт, Хоттел, Клемм, Мицелс, Помрой, Томпсон (Flow of gasoline thickened by napalm. Agoston George A., Harte Walter H., Hottel Hoyt C., Klemm William A., Mysels Karol J., Pomeroy Harold H., Thompson John M.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 5, 1017—1019 (англ.)

Изучено влияние ряда факторов на перепад давления при течении по трубопроводу бензина, загущенного напалмом (основное алюминиевое мыло, полученное из смеси жирных к-т кокосового масла, олеиновой и нафтеновых к-т). Э. Тукачинская

52497 П. Способ получения зернистого бездымного пороха. Олсен, Тиббитс, Кирн (Verfahren zur Herstellung von gekörntem, rauchlosem Pulver. Olsen Frederich, Tibbitts Gordon C., Kerone Edward B. W.) [Olin Industries, Inc.]. Пат. ФРГ 915797, 29.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 18, 4255—4256 (нем.)]

К тонкоизмельченной желатинированной нитроцеллюлозе добавляют агломерирующее в-во, обладающее взрывчатыми свойствами, способное ее растворять или пластифицировать. Полученную массу перерабатывают в порох, состоящий из зерен большого диаметра. Способ получения состоит в том, что нестойкий тонкоизмельченный бездымный порох суспендируют в воде, а затем обрабатывают его нитроглицерином или смесью три- и динитротолуолов, добавляя в качестве защитного коллоида крахмал или гуммиарабик, а в качестве р-рителя — C_2H_5OH или бензол. Для флегматизации пороховых зерен применяют дибутилфталат. М. Фишбейн

52498 П. Взрывчатое вещество, содержащее пористый материал из мочевинной смолы (Explosif contenant des mousses de résine d'urée) (Soc. Nobel Française). Франц. пат. 1081803, 23.12.54 [Chimie et industrie, 1956, **75**, № 1, 100 (франц.)]

Смесь взрывчатых в-в содержит некоторое кол-во пористой мочевино-формальдегидной смолы, образование которой облегчается добавкой поливинилового спирта. Я. Кантор

52499 П. Безопасный детонирующий шнур. Долан, Бримли, Демпстер (Sicherheits-Knallzündschnur. Dolan John Edmund, Brimley Kenneth John, Dempster Peter Blackwood) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 945496, 12.07.56

Сердцевина шнура состоит из тэна (тетранитропентаэритрита), а оболочка из гибкой, водостойкой термопластич. массы. Масса в основном содержит мелкоизмельченное пламягасящее в-во и небольшое кол-во термопластич. смолы, играющей роль цементатора с размером частиц, меньшим 0,02 *мм*, и обладает хорошей пластичностью при 60—200°. Приведено несколько примеров. М. Фишбейн

52500 П. Способ изготовления недетонирующего воспламенительного шнура. Зенфтман (Icke-detonerande tändrör jämte sätt vid framställning av desamma. Zenftman H.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Швед. пат. 149623, 12.04.55

Способ заключается в равномерном сжигании порошкообразных окислителя и восстановителя с термопластич. смолой, играющей роль связующего в-ва, в качестве которого применяют нерастворимое в воде смолообразное ненасыщ. полимерное соединение с т. пл. 90—125°. При некотором избытке восстановителя по сравнению со стехиометрич. составом, возникает при поджигании р-ция, непрерывно распространяющаяся по всей длине шнура и обеспечивающая безотказное воспламенение капсюля-детонатора. В. Пахомов

52501 П. Состав для дегазации. Мак-Махон (Decontaminating composition. MacMahon James D.) [Olin Mathiesion Chemical Corp.]. Пат. США 2719828, 4.10.55

Предлагается состав, пригодный как в сухом состоянии, так и в виде тестообразной массы для дегазации горчичного газа, содержащий 40—45 вес.% гипохлорита Ca (не $<70\%$ активного хлора, степень измельчения — 60 меш), 5—12 вес.% негашеной извести (не $<93\%$ активной CaO; степень измельчения 95%—325 меш), увеличивающей смачиваемость состава, придавая ему щел. свойства, необходимые для нейтр-ции продуктов дегазации, и связывая влагу, содержащуюся в других компонентах, 1—10 вес.% гашеной извести также придающей щелочность и стабилизующей вязкость суспензии, 20—50 вес.% нерастворимого в воде и стабильного по отношению к гипохлориту неорганич. наполнителя (мел, MgO, $MgCO_3$, Al_2O_3), 1—10 вес.% соли щел. металла, анион которой образует с Ca нерастворимую соль, увеличивающей вязкость суспензии и препятствующей образованию пены, напр. Na_2CO_3, метасиликат Na и тринатрийфосфат и 1—10 вес.% хлористого Na для снижения т-ры замерзания суспензии до —20°. Л. Херсонская

ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ВЕЩЕСТВА. ВИТАМИНЫ. АНТИБИОТИКИ

Редактор *Н. А. Медзыховская*

52502. Польская фармацевтическая промышленность в первом десятилетии существования Польской Народной Республики. Каляндык, Гумулка (Rozwój produkcji polskiego prezemysłu farmaceutycznego w okresie pierwsęgo dziesięciolecia Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej. Kałandyk K., Gu-

m u ł k a W.), Przem. chem., 1954, **33**, № 6, 277—280 (польск.)

52503. **К перспективе производства медикаментов.** **Г а н ч** (K perspektivě ve výrobě léčiv. H a n č O l d ř i c h), Chem. prumysl. 1954, **4**, № 3, 89—94 (чешск.)

52504. **Конференция фармацевтической секции Чехословацкого медицинского общества Я. Е. Пуркинье в Лугачовицах. Й и н д р а, Г у б и к** (Konference farmaceutické sekce Cs. lékařské společnosti J. E. Purkyně v Luhačovicích. I i n d r a A., H u b i k J.), Českosl. farmac., 1955, **4**, № 6, 280—282 (чешск.)

52505. **Катионообменные смолы в медицинской практике. Е л ь - Х а з е н, М а л л а т** (Les résines échangeuses de cations dans la pratique médicale. E l - K h a z e n P h i l i p p e, M a l l a t F o u a d), Rev. méd. Moyen Orient, 1956, **13**, № 3, 352—357 (франц.)

52506. **Новое неорганическое соединение железа как лечебное средство и способ его получения. К р а у з е** (O nowym nieorganicznym związku żelaza nadającum się jako środek leczniczy i metodzie jego otrzymywania. K r a u s e A l f o n s), Farmac. polska, 1956, **12**, № 10, 256—257 (польск.)

В качестве лечебного средства в железотерапии предложен феррит магния, называемый Актиферроном. Последний получают осаждением γ-FeOOH (польск. пат. 34471, 1951) в присутствии $Mg(OH)_2$ при т-ре 20° в нейтр. или слабо щел. среде. Клинич. исследования показали высокую эффективность препарата, хорошо переносимого больными, в том числе и детьми.

J. Chodkowski

52507. **Кремнийорганические соединения — силиконы. Д е м б с к а я** (Związki krzemoorganiczne-silikony. D ę b s k a W a n d a), Farmac. polska, 1956, **12**, № 9, 226—229 (польск.)

Обзор истории химии силиконов и их фармакологич. применения.

A. Roniewicz

52508. **Полиэтиленгликоли и эфиры целлюлозы, их применение для производства лекарственных веществ. М а д с е н** (Om polyethylenglycoler og cellulosethere of heres anvendelse i farmacien. M a d s e n E j v i n), Arch. pharmaci og chemi, 1954, **61**, № 21, 817—835 (датск.)

52509. **Этилоксиэтилцеллюлоза как слабительное. А л ь м** (Etyl-hydroxietylcellulosa som laxermedel. In vitröforsök avseende svällningsförmåga och vätskeretentionsförmåga. A l m O l o f), Svenska läkartidn., 1955, **52**, № 36, 2204—2218 (шведск.)

52510. **Изучение *Digitalis*. I. Выделение Digitalinum verum из листьев *Digitalis purpurea*. С а с а к а в а** (ジギタリスに關する研究．第1報．ジギタリス．プルプレア葉から Digitalinum verum の分離について・笹川義郎）,藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1954, **74**, № 5, 474—477 (японск.; рез. англ.)

Семена *Digitalis purpurea* (500 *г*) экстрагируют водой, обрабатывают $Pb(OH)_2$ и смесью холестерина с CH_3OH, пропускают через колонку с Al_2O_3 и фракционируют методом противоточного распределения смесью $CHCl_3$-CH_3OH-H_2O (10 : 8 : 5). Получают Digitalinum verum $C_{35}H_{56}O_{14}\cdot 2H_2O$ — кристаллич. иглы, т. пл. 243,3—244,0° (с разложением);, $[\alpha]^{26}D$ 1,5 ± 1,2°; летальная доза (для голубя) 1,24 *мг/кг*; гексаацетат, т. пл. 164—165° и 228—230°; $[\alpha]^{20}D$ — 16,3 ±4.2%; окрашивается 84%-ной H_2SO_4 в оранжевый → желтый → розовый цвета; при гидролизе образуются диангидрогитоксигенин, т. пл. 209—211°, глюкоза и дигиталоза.

Э. Тукачинская

52511. **Получение кристаллического каротина методом фракционирования компонентов белкового коагулята. С в и щ у к А. А., С а в и н о в Б. Г.** В сб.: Технол. и применение витамина А и каротина. М., 1956, 25—30; в сб.: Витамины. 2. Киев, АН УССР, 1956, 17—21

В проведенной в Ин-те органич. химии АН УССР работе по получению кристаллич. каротина (I) источником служил получаемый термич. способом белковый коагулят морковного сока. Экстракцию проводили хлорированными углеводородами, позволяющими экстрагировать I без предварительного высушивания коагулята, простым смешиванием его с р-рителем, при обычной т-ре и в короткие сроки (15—20 мин.). В указанных условиях в экстракт полностью переходит липоидная фракция, состоящая из фосфатидов изомасляной, олеиновой и пальмитиновой к-т, стерины, фитол и I. Считая, что главным препятствием кристаллизации I являются поверхностноактивные в-ва, авторы исследовали ряд способов их удаления и остановились на фракционировании липоидной фракции белкового коагулята с применением селективных р-рителей: коагулят обрабатывают порошкообразным NaOH, экстрагируют хлорированным углеводородом, из экстракта отгоняют р-ритель, остаток обрабатывают силикагелем (60 *г* на 1 *г* коагулята), полученное адсорбционное соединение обрабатывают пропанбутановой смесью (при дальнейшей обработке из маточника выделяют фитол, масляный концентрат I) стерины удаляют кипящим метанолом, остающийся на силикагеле I растворяют в нагретом хлорированном углеводороде и кристаллизуют I с выходом~75%, чистотой свыше 92% (смесь α-, β-, γ-I). Приведена технологич. схема получения кристаллич. I. Указана возможность фракционирования компонентов липоидов непосредственно в пластидном материале.

Ю. Вендельштейн

52512. **О некоторых особенностях технологической схемы каротинового производства. С а в и н о в Б. Г.** В сб.: Технол. и применение витамина А и каротина. М., 1956, 39—46

В целях усовершенствования произ-ва каротина (I) предложено заменить связанное с большими трудностями прессование морковной мезги вымыванием пластид из клеток интенсивным перемешиванием мезги с водой, для чего сконструирован спец. суспензионный экстрактор (лучше применять четырехчленную батарею экстракторов) с центробежным смесителем, осуществляющим не только перемешивание вихревыми токами, но и дробление частиц. Для отделения морковного коагулята лучшим методом, проверенным на опытной установке, оказался центрифугальный, проводимый в несколько измененном дрожжевом сепараторе (продолжительность набора барабана коагулятом 3 часа, выгрузка из барабана компактного блока с влажностью 70—80% и почти полный переход I в коагулят). При получении масляного концентрата I сделано наблюдение, что связанная вода влажного белкового коагулята морковного сока при определенных условиях не препятствует экстракции I растительным маслом. Для экстракции применен центробежный смеситель, обеспечивающий продолжительность цикла одной экстракции загрузки в 20—25 мин. при соотношении коагулята и масла 1 : 2, причем для насыщения до 2 *мг* I/*мл* нужно экстрагировать дважды по принципу противотока. В масло переходит в среднем (2 сезона опытно-производственной установки) 90% I. Оба предложенные усовершенствования обеспечивают стабильный выход I в масляный концентрат (80—85%) без обезвоживания коагулята и применения органич. р-рителей, что также способствует сохранению пищевой ценности отходов произ-ва.

Ю. Вендельштейн

52513. **Сравнительная оценка качества промышленных А-витаминных и каротиновых препаратов. Г р а ф с к а я З. С.** В сб.: Технол. и применение витамина А и каротина. М., 1956, 80—85

В течение 1952—1954 гг. исследованы различные пре-

параты витамина А (I) — драже с I, поливитаминное драже, концентраты I и препараты I в жире, а также концентраты каротина в масле, полученные с разных з-дов и хранившиеся различные промежутки времени. В соответствии с ГОСТ отклонение ±10% считалось ошибкой определения. Результаты исследования показали, что только часть препаратов драже с I и поливитаминного драже выпускавшихся з-дами витаминной пром-сти, содержала I в кол-ве, отвечавшем указанному на этикетке, причем наиболее удовлетворительными оказались препараты драже с I Ленинградского и Киевского витаминного з-да и ф-ки «Марат». Препараты поливитаминного драже з-да ВНИВИ и 2-го Ленинградского з-да оказались удовлетворительными, а Челябинского з-да хорошими. Из препаратов каротина в масле произ-ва Краснодарского комбината и Табынского з-да только 50% соответствовало стандартной продукции. Образцы концентратов I 1-го Московского витаминного з-да оказались хорошего качества (даже при длительном хранении), а произ-ва Московского рыбообрабатывающего комбината почти во всех случаях соответствовали конц-ии, указанной на этикетках.

Ю. Вендельштейн

52514. **Фармакологически активные полисахариды морских водорослей. Приготовление, свойства и использование. II. Рюттен** (Pharmaceutische belangrijke polysacchariden uit zeewieren bereiding, eingenschappen en verwerking. II. Rutten A. M. G.), Chem. en pharmac. techn., 1954, **10**, № 3, 45—47 (голл.)

Обзор. Библ. 39 назв. Часть I см. РЖХим, 1956, 52295. Э. Т.

52515. **Источник гекогенина. Часть III. Экстракция гекогенина из сока сизаля. Спенсли** (A source of hecogenin. Part III. Further observations on its extraction from sisal juice. Spensley P. C.), Chemistry and Industry, 1956, № 14, 229—231 (англ.)

Ввиду того, что гекогенин (I) является исходным продуктом для получения кортизона и других стероидов, применяемых в медицине, в Восточной Африке проведены исследования по извлечению I из сока сизаля. В предыдущих статьях сообщалось: а) I содержится в соке листьев сезаля в виде глюкозида, б) сок при стоянии ферментируется (ферменты самого растения) и выделяет осадок, в который увлекается большая часть I, содержащегося в соке и в) содержание I в соке зависит от возраста растений. В настоящей статье сообщается о продолжении исследования: выпадающий при стоянии осадок коагулируют кипячением 4 часа с 0,75—1,0 н. H_2SO_4, после чего он хорошо фильтруется; промытый и высушенный осадок кипятят 4 часа с 2 н. спирт. HCl или H_2SO_4, спирт удаляют отгонкой с паром (с добавлением активированного древесного угля), промывают водой, 1 н. NaOH, водой, сушат и экстрагируют в сокслете в течение 72 час. изопропиловым эфиром, после удаления последнего сырой I ацетилируют уксусным ангидридом, осаждают метанолом и перекристаллизовывают из нефтяной фракции с т. кип. 100—120°. Получают ацетат I, т. пл. 242—248°, $[\alpha]^{21}D$ от —3 до —4°, обычно содержит 3—4% примеси, α, β-ненасыщ. кетона (ацетата $\Delta^{9,11}$-дегидрогекогенина).

Ю. Вендельштейн

52516. **К характеристике галеновых препаратов хинной корки. Томсон** (Zur Characteristik der galenishen Präparate der Chinarinde. Thomson Woldemar), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, **95**, № 8, 318—325 (нем.)

Приведен историч. обзор галеновых препаратов хинной корки, многочисленных исследований этих препаратов, в большинстве случаев отвечающих поставленным требованиям, новых способов изготовления этих препаратов и методов их исследования. Указано на значительно повышенный выход алкалоидов при экстракции хинной корки более слабым спиртом, напр. 44—45%-ным вместо 68%-ного (по DAB-6) или 90% (по Британский Фармакопее) при добавлении органич. к-ты, напр. 4% HCOOH или 2% CH_3COOH.

Ю. Вендельштейн

52517. **Поливинилпирролидон. Получение, свойства, применение. Ремон** (Polyvinylpyrrolydone. Préparation — Propriétés — Emplois. Remond J.), Rev. prod. chim., 1956, **59**, № 1224, 127—129, 131; № 1227, 260—263 (франц.)

Обзор способов получения и полимеризации винилпирролидона; свойства поливинилпирролидона (ПВП), список торговых марок ПВП и фирм, их изготовляющих, подробно описано приготовление р-ров ПВП с солями Na, K, Ca и Mg, применяемых в качестве заменителей крови; применение ПВП в косметике, фармации, в качестве защитного коллоида в полиграфии и др. Библ. 24 назв. Ю. Вендельштейн

52518. **Химическая несовместимость лавровишневой настойки с сиропом. Важное значение pH и роль примесей. Витт, Гашар** (Incompatibilité chimique entre l'eau de laurier-cerise et le sirop simple. Importance du pH. Rôle des substances adjuvantes. Vitte G., Guichard C.), Bull. Soc. pharmacie Bordeaux, 1955, **94**, N spécial, 85—90 (франц.)

При анализах сиропов, содержащих лавровишневую настойку, на содержание HCN обнаружено значительное снижение последней сравнительно с обозначенным, которое не может быть объяснено испарением. Обнаружено, что HCN вступает в р-цию с небольшими количествами инвертированного сахара, всегда присутствующего в сиропе, причем р-ция зависит от pH: в щел. среде р-ция протекает быстро, замедленно в нейтральной и совершенно прекращается при pH 5. Предложено добавлять к сиропу небольшое кол-во лимонной к-ты (несколько *мг/л*), доводя pH до 5 и гарантируя предотвращение потерь HCN. Ю. Вендельштейн

52519. **Смачивающие вещества и их применение в фармацевтической практике. Рено** (Les mouillants et leurs applications en pharmacie. Renault Henri), Prod. pharmac., 1955, **10**, № 11, 683—691 (франц.)

Показаны роль смачивающих в-в (СВ) среди других в-в, изменяющих поверхностное натяжение — эмульгаторов, пенообразующих и моющих и механизм смачивания в зависимости от структуры молекул СВ (интерпретация Дервишиана). СВ разделены на 3 группы: анионные (напр., дибутилнафталинсульфонат Na), катионные (напр., соли четвертичного аммония) и неионизированные. Отмечено различное применение СВ в фармацевтич. практике, в особенности в терапии, где СВ прибавляют к лекарственным в-вам для усиления их терапевтич. действия (антисептики, местноанестезирующие в-ва, антибиотики и др.), причем исследования показывают противоположный эффект добавлений СВ как усиливающий, так и ослабляющий активность лекарственного в-ва. Поскольку теория не дает соответствующего критерия, полезность прибавления СВ может быть решена только эксперим. путем. Ю. Вендельштейн

52520. **Комплексометрическое определение карбоната Ca в серных мазях. Шаршунова** (Komplexometrické stanovenie uhličitanu vápenutého v sirových mastiach. Šaršúnová M.), Českosl. farmac., 1956, **5**, № 4, 217—218 (словацк.; рез. русск., англ., нем.)

Разработан быстрый способ определения $CaCO_3$ в фармакопейных серных мазях (определение проводят в течение нескольких минут) титрованием р-ром хелатона III в присутствии индикатора — мурексида. Составную часть галенового препарата определяют, не применяя р-рителя для выделения Ca из мази с по-

следующим перманганатометрич. определением. Приведены результаты определения Ca в Unguentum sulfuratum flavum и Unguentum sulfuratum nigrum.

Ю. Вендельштейн

52521. **Предсказание устойчивости фармацевтических препаратов. I. Устойчивость окраски в жидком смешанном сульфапрепарате. Гаррет, Карпер** (Prediction of stability in pharmaceutical preparations. I. Color stability in a liquid multisulfa preparation. Garrett Edward R., Carper Robert E.), J. Amer. Pharmac. Assoc. Scient., 1955, **44**, № 8, 515—518 (англ.)

Исследована устойчивость окраски жидкого цитрасульфаза (смесь сульфадиазина, сульфамеразина, сульфаметазина, цитрата Na, вкусовых и суспендирующих в-в, подкрашенная желтым № 6 FD и C и красным № 33D и C) при различных т-рах путем измерения поглощения через определенные промежутки времени. Разложение активных в-в препарата независимо от характера р-ции разложения вызывает изменение окраски, и, следовательно, оптич. поглощения, причем это изменение зависит от т-ры и может быть вычислено с помощью отношения Аррениуса для любой т-ры по величинам, найденным для данной т-ры. Таким образом степень устойчивости препарата, определенная в течение месяца при повышенной т-ре, может служить критерием для предсказания его устойчивости в течение нескольких лет при 20°, т. е. в обычных условиях хранения. Приведены кривые поглощения при 60° в зависимости от времени и диаграмма оптич. поглощения образцов, хранившихся при 40, 50, 60 и 70°, в зависимости от времени.

Ю. Вендельштейн

52522. **Количественное определение стрихнина наряду с бруцином. Спектрофотометрический метод для препаратов стрихнина. Енцш** (Die quantitative Bestimmung des Strychnins neben Brucin. Eine neue spektrophotometrische Wertbestimmungsmethode für Strychnosdrogen. Jentzsch K.), Pharmaz. Zentralhalle, 1956, **95**, № 7, 270—284 (нем.)

Современные фармакопеи рекомендуют проводить определение стрихнина (I) наряду с бруцином (II) в лекарственных в-вах (ЛВ) и препаратах I путем отделения II окислением HNO_3 и последующим определением I объемным путем. Исследования показали, что при действии HNO_3 на ЛВ, содержащие I и II, наряду с II частично окисляется I. Разработан и предложен спектрофотометрич. метод определения I и II в ЛВ (*Semen Strychni*, *Semen Jgnatii I*, *Semen Jgnatii* II): точную навеску ~50 *мг* хорошо измельченного ЛВ экстрагируют 5 *мл* смеси 3 ч. 96%-ного спирта, 1 ч. хлф. и 0,25 ч. 10%-ного NH_3, экстракт выпаривают на водяной бане, остаток обрабатывают спиртом и 2 каплями 2 н. H_2SO_4, снова выпаривают, прибавляют 2 *мл* горячей воды, смывают в колбу 3 раза по 2 *мл* воды, прибавляют 2 капли 15%-ного NaOH и 0,2 *мл* 33%-ного Na_2CO_3 и взбалтывают в течение 5 мин. с 5 *г* хлф. и 10 *г* эфира, для осветления встряхивают с 0,5 *г* траганта, 7,5 *г* р-ра (половина навески) выпаривают, остаток (несколько капель) нагревают на водяной бане с 5 *мл* 0,1 н. HCl до исчезновения запаха хлф., смывают в колбу на 25 *мл* и дополняют 0,1 н. HCl, фильтруют, отбрасывают первые 15 *мл*, дальнейшую часть фильтрата используют для измерения поглощения в кювете 1 *см* при 262,5 и 300 *мμ* и вычисляют процент I и II в ЛВ. Приведена таблица результатов анализа.

Ю. Вендельштейн

52523. **Колориметрическое определение кодеина. Акия, Накадзава, Исикура** (コデインの比色定量法. 秋谷七郎, 中澤泰男, 石倉俊治), 藥學雜誌, Якугаку дзасси, J. Pharmac. Soc. Japan, 1956, **76**, № 5, 608—610 (японск.; рез. англ.)

Предложен колориметрич. способ определения кодеина окислением его $KMnO_4$ в солянокислой среде с последующим окрашиванием прибавлением Na-соли хромотроповой к-ты и H_2SO_4 и спектрометрич. определением при 580 *мμ*. Окраска вызывается образованием CH_2O при окислительном отщеплении метоксильных и N-метильных групп кодеина. Приведены оптич. плотности (при 580 *мμ* и конц-ии 200 *γ/мл*) кодеина 0,31, морфина 0,200, норкодеина 0,120 и диацетилнорморфина 0,011.

Ю. Вендельштейн

52524. **Экстракция нефильтрованной культуральной жидкости в аппарате Подбельняка. Андерсон, Лау** (Commercial extraction of unfiltered fermentation broths in the Podbielniak contactor. Anderson D. W., Lau E. F.), Chem. Engng Progr., 1955, **51**, № 11, 507—512 (англ.)

Техническая характеристика моделей 9000 и 9500 экстрактора Подбельняка, применяемого для обработки нефильтрованной культуральной жидкости (КЖ), указания на особенности экстракции (скорость ротора, отношение КЖ к р-рителю, отношение 2-х фаз в роторе) КЖ хлормицетина и пенициллина и сравнение стоимости обработки.

Ю. Вендельштейн

52525. **Поглощение кислорода жировыми эмульсиями, применяемыми для внутривенного питания. Гейер, Сасло, Стэр** (Studies on the oxygen uptake of fat emulsion used in intravenous alimentation. Geyer Robert P., Saslaw Irwing, Stare Frederick J.), J. Amer. Oil Chemists Soc., 1955, **32**, № 10, 528—531 (англ.)

Исследовано влияние природы жира в эмульсиях, характера и конц-ии стабилизаторов, т-ры и размеров диспергированных частиц жира на поглощение кислорода жировыми эмульсиями, применяемыми для внутривенного питания.

Г. Фрид

52526. **Реакция сочетания *n*-диазобензолсульфокислоты. II. Колориметрическое и осциллополярографическое исследование. Берка, Зыка** (Kopulační reakce s kyselinou *p*-diazobenzensulfonovou. II. Kolorimetrická a oscilopolarografická studie. Berka Antonín, Zýka Jaroslav), Českosl. farmac, 1955, **4**, №6, 305—308 (чешск.; рез. русск., англ.)

Приведены результаты дальнейшего исследования р-ции сочетания некоторых в-в, применяемых в фармацевтич. практике: фенола, β-нафтола, резорцина, пирокатехина и аналептина—с *n*-диазобензолсульфокислотой. Доказано, что помимо обычного сочетания, имеет место еще и побочная р-ция. Указана возможность определения конца титрования сильных к-т и оснований в присутствии метилового красного. Метод пригоден для титрования окрашенных р-ров. Часть I см. РЖХим, 1956, 48484.

Н. М.

52527. **Повторная перегонка воды для фармацевтических целей. Корубόло, Бичан-Фиштер** (Problem destilirane i redestilirane vode u Ph. Jug. II. Corubolo I., Bican-Fister T.), Farmac. glasnik, 1954, **10**, № 7, 312—318 (сербо-хорв.; рез. англ.)

52528. **Заполнение ампул в атмосфере азота. Фош** (Fyllning av injektabilier i kvävgasatmosfär. Fors Miles), Svensk farmac. tidskr., 1954, № 24, 573—578 (шведск.)

Ампулы заполняют при небольшом избыточном давлении азота (без какой-либо спец. стерилизации газа). При этом исключается возможность окисления таких в-в как адреналин и аскорбиновая к-та (в р-ре) и отпадает необходимость применения антиоксидантов (напр., пиросульфитов).

Э. Тукачинская

52529. **Об установлении норм содержимого ампул для инъекций. Ван-Эспен** (Mises au point préliminaires à l'établissement de normes concernant la contenance des ampoules injectables. Van Espen J.), J. pharmac. Belgique, 1956, **38**, № 5-6, 239—252 (франц.; рез. фламанд.)

Исследован ряд образцов ампул с р-рами для инъекции с точки зрения соответствия их содержимого с указанным на этикетке, приведена сводка полученных отклонений. Предложен прибор для измерения содержимого ампул путем всасывания в бюретку и отсчета в последней объема жидкости с таблицей поправок на остающуюся в ампуле жидкость. Приведены кол-ва избыточной жидкости (подвижной и вязкой), вводимой в ампулы с различными дозами, гарантирующие врачу инъекцию полной указанной дозы. Ю. Вендельштейн

52530 П. Способ получения биологически активного производного дифенилметана (Verfahren zur Herstellung eines biologisch wirksamen Diphenylmethanderivates) [Aktiebolaget Ferrosan]. Швейц. пат. 304181 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 3, 7979 (нем.)]

Для получения 2,2′,5,5′-тетраоксидифенилметандикарбоновой-3,3′ к-ты, применяемой в качестве промежуточного продукта и лекарственного в-ва, гентизиновую к-ту конденсируют с HCHO в кислой среде. Ю. Вендельштейн

52531 П. Соединения четырехвалентного олова, применяемые в ветеринарии. Керр, Уолд (Veterinary tetravalent tin compositions. Kerr Kathel B., Walde Arthur W.) [Dr. Salsbury's Lab.]. Пат. США 2702775; 2702776, 2702777, 2702778, 22.02.55

Препарат, применяемый в ветеринарии для лечения заболеваний, вызванных простейшими и глистами, повышающий мясную продукцию и способствующий ускоренному росту домашней птицы и домашних животных, состоит из носителя, пригодного для перорального применения, который содержит небольшие, но эффективные кол-ва (0,0025% от веса препарата) соединения общей ф-лы $[(R')(R^2)Sn(R^3)(R^4)]_n$, где R′ и R^2— алкил, арил или аралкил, R^3 и R^4— электроотрицательные группы, а $n = 1—20$ (пат. 2702775), напр. ди-*н*-бутил-Sn-малеат (пат. 2702776), окись дифенил-Sn, дифенил-Sn-дихлорид, дифенил-Sn-сульфид, дифенил-Sn-диацетат, дифенил-Sn-малеат (пат. 2702777), окись дибензил-Sn, дибензил-Sn-дихлорид, дибензил-Sn-сульфид, дибензил-Sn-диацетат и дибензил-Sn-малеат (пат. 2702778). Ю. Вендельштейн

52532 П. Соли амидинов (Amidine salts) [Cilag, Ltd]. Англ. пат. 737035, 21.09.55

Соли амидинов общей ф-лы $[R'—X—C(=NH)NH_3]^+R''^-$ (R′ — алкил с прямой или разветвленной цепью с ⩾2 атомами С; X — O, S, NH или метиленовая группа, которая может содержать алкильный остаток; R″ — анион I (I — *n*-аминосалициловая к-та) получают р-цией амидинов, гуанидинов, алкилизомочевин или алкилизотиомочевин с I в р-рителе или в воде или р-цией неорганич. солей амидинов с солями I. В примерах описано получение соответствующих солей I при р-ции: а) три-*н*-бутилацетамидина с I; б) хлоргидрата лаурамидина с Na-солью I; в) бромгидрата додецилгуанидина с Na-солью I; г) 2,2,2-трибутилэтилгуанидина с I. Аналогично получают соли I с триэтилацетамидином, трипропилацетамидином, *н*-децилгуанидином, *н*-ундецилгуанидином, гексилгуанидином, *н*-цетилгуанидином и *трет*-децилгуанидином, О-изопропил-II (II — изомочевина), II, О-*н*-бутил-II, О-*н*-гексил-II, О-*н*-октил-II, О-*н*-децил-II, О-*н*-ундецил-II, О-*н*-додецил-II, О-*н*-цетил-II, S-*н*-бутилизотиомочевиной, S-*н*-децилизотиомочевиной и S-*н*-цетилизотиомочевиной. В. Уфимцев

52533 П. Получение основных производных диазоаминобензола. (Manufacture of basic diazoaminobenzene compounds) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm. Meister, Lucius, & Brüning]. Англ. пат. 728457, 20.04.55

Производные диазоаминобензола (I) общей ф-лы $R — C_6H_4 — NH — N = N — C_6H_4 — R'$ [R и R′ — одна из групп — $C(NH_2) = NH$ или—$NH—C(NH_2)=$ $=NH$ или $—CH=N — NH — C(NH_2) = NH$, находящаяся в мета- или пара-положении к азогруппе] и их соли получают: а) р-цией диазотированного R-замещ. анилина с R′-замещ. анилином или б) превращением в группы R и R′ заместителей диазоаминобензола, находящихся в мета- или пара-положении к диазоаминомостику, напр. р-цией альдегидной группы с аминогуанидином или его солями. Если R и R′ являются идентичными и находятся в одном и том же положении к диазоаминомостику, то I могут быть получены в) р-цией I моля R-замещ. анилина с 0,5 моля диазотирующего реагента, после чего pH реакционной смеси доводят до ∼3—7 для конденсации непрореагировавшего амина с солью диазония. Приведены примеры получения симметричных I по методу «в» из *n*-(II) и *м*-аминобензамидина (III), *n*-аминофенилгуанидина (IV), полученного (без выделения из реакц. массы) гидролизом разб. HCl карбоната *n*-ацетиламинофенилгуанидина, получения несимметричных I диазотированием первой и сочетанием со второй из следующих пар компонент: II и III, IV и II, II и *n*-аминобензальаминогуанидин, *м*-аминофенилгуанидин (V), полученный без выделения гидролизом карбоната *м*-ацетиламинофенилгуанидина, и IV, V и III; р-цией диазоаминобензальдегида с нитратом аминогуанидина в водн. CH_3OH, содержащем следы HCl. В каждом случае описано основание и его хлоргидрат, а в некоторых случаях карбонат и ацетат. I активны против паразитов крови. Карбонат *м*-ацетиламинофенилгуанидина получают из хлоргидрата *м*-аминоацетанилида и $NCNH_2$. В. Уфимцев

52534 П. Способ получения фенилового эфира *n*-аминосалициловой кислоты. Тиман, Абильгор-Эллинг (Method of producing p-aminosalicylic acid phenyl ester. Thiemann W. H. A., Abildgaard-Elling K.) [Lovens Kemiske Fabric Ved A. Kongsted]. Англ. пат. 737040, 21.09.55

Фениловый эфир *n*-аминосалициловой к-ты (I) получают р-цией 4-ацетамино-2-ацетоксибензойной к-ты (II) с хлорангидридом неорганич. к-ты, напр. $POCl_3$ или тионилхлоридом, и этерификацией полученного продукта р-ции фенолом в той же или последующей стадии, после чего ацетильную группу или группы, содержащиеся в ацетилированном фениловом эфире удаляют кипячением с р-ром сильной к-ты в среде органич. р-рителя, смешивающегося с водой. Образование хлорангидрида органич. к-ты и этерификацию можно проводить в одной стадии нагреванием N,O-диацетил-*n*-аминосалициловой к-ты с фенолом и $POCl_3$ (причем удаляется О-ацетильная группа); удаление ацетильной группы из полученного фенилового эфира N-ацетил-*n*-аминосалициловой к-ты (III) нагреванием с к-той приводит к образованию соли, из которой свободное основание выделяют обработкой водой. Примеры: а) II обрабатывают тионилхлоридом, образующийся соответствующий бензоилхлорид вводят в р-цию с фенолом и получают фениловый эфир II, который превращают в I кипячением с 1 н. спирт. р-ром HCl; б) при совместном нагревании II, фенола и $POCl_3$ образуется III, который кипячением с 2 н. спирт. р-ром HCl превращают в I. Ю. Вендельштейн

52535 П. Способ получения 5,5-фенилэтилбарбитуровой кислоты. Рихтер (Verfahren zur Herstellung von 5,5-Phenyläthylbarbitursäure. Richter Erhard) Пат. ГДР 10847, 2.12.55

Для получения 5,5-фенилэтилбарбитуровой к-ты (I) из дибутилового эфира фенилэтилмалоновой к-ты (II), мочевины и бутилата Na р-цию проводят в присутствии низкокипящего спирта, напр., метанола, в качестве р-рителя и в-ва, ускоряющего р-цию, что предотвращает разложение II под действием высокой т-ры, уменьшает щелочность (постепенное добавление бутилата Na) и дает более высокие выходы и чистоту I. Пример:

320 *г* II и 180 *г* мочевины нагревают с 400 *мл* метанола до 75°, причем растворяется вся мочевина, и прибавляют по каплям в течение 6—7 час. р-р 69 *г* Na в 1310 *г* бутанола, т-ра поднимается до 92°, при этой т-ре выдерживают 3 часа, отгоняют р-рители, охлаждают, размешивают с 2 *л* воды, фильтруют, водн. р-р подкисляют HCl до pH 3, перекристаллизовывают осадок из спирта и сушат. Выход I 170—175 *г*, что составляет 73—76% теоретического. Ю. Вендельштейн

52536 П. Способ получения диванилиденциклогексанона (Verfahren zur Herstellung von Divanillyden-Cyclohexanon). [Anton von Waldheim Chemisch pharmazeutische Fabrik). Австр. пат. 180258, 25.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3438—3439 (нем.)]

Для получения диванилиденциклогексанона ванилин конденсируют с двойным мол. кол-вом циклогексанона в кислой среде при повышенной т-ре, полученный продукт конденсации мацерируют в разб. холодной CH_3COOH и очищают перекристаллизацией из CH_3COOH. Применяют для лечения заболеваний печени и желчного пузыря. Ю. Вендельштейн

52537 П. Анестетики (Anaesthetics) [Aktiebolaget Bofors]. Англ. пат. 734745, 3.08.55

Эфиры фенилкарбаминовых к-т общей ф-лы (I)

(R′ и R³— алкил или алкоксил, R²— H, алкил или алкоксил, R — R⁴NR⁵R⁶, где R⁴— нормальный или разветвленный, насыщ. или ненасыщ. углеводородный радикал, содержащий ⩽6 атомов C, а R⁵ и R⁶— H или алкил и вместе с атомом N могут образовать гетероциклич. кольцо) получают р-цией эфира фенилкарбаминовой к-ты общей ф-лы I, где R — нормальная, разветвленная, или гетероциклич. насыщ. или ненасыщ. углеводородная цепь, с аминоспиртом ф-лы $HOR^4NR^5R^6$ в присутствии щел. или щел.-зем. металла. Предпочтительно р-цию проводят с избытком аминоспирта, при повышенной т-ре и в вакууме для отгонки в течение р-ции образующегося спирта ROH. Примеры: а) метиловый эфир 2,6-диметилфенилкарбаминовой к-ты нагревают с диэтиламиноэтиловым спиртом и получают диэтиламиноэтиловый эфир 2,6-диметилфенилкарбаминовой к-ты; б) аналогично пиперидинэтиловый эфир 2,4,6-триметилфенилкарбаминовой к-ты получают из пиперидинэтилового спирта и этилового эфира 2,4,6-триметилфенилкарбаминовой кислоты. Ю. Вендельштейн

52538 П. Химиотерапевтические агенты (Chemotherapeutic agents) [National Research Development Corp.]. Англ. пат. 738415, 12.10.55

Патентуются соединения, препятствующие росту опухолей, общей ф-лы $C_6H_4[O(CH_2)_nCOOR']N(R)_2$ (R — группа CH_2CH_2Cl, R′— H или алкил, а *n* — не выше 4), получаемые обработкой $POCl_3$ соединений вышеуказанной ф-лы, где R — группа CH_2CH_2OH, а R′— алкил; для получения свободной к-ты (R′—H) эфирную группу гидролизуют в кислой среде. Особенно активны свободные к-ты, в которых оба заместителя находятся в пара-положении. Примеры: а) *n*-N,N-ди-(2-хлорэтил)-аминоуксусную к-ту получают кипячением этил-*n*-N,N-ди-(2-оксиэтил)-аминофеноксиацетата (II) с $POCl_3$ в хлороформе с последующим гидролизом образующегося продукта HCl (к-та), б) аналогично, но в C_6H_6 вместо $CHCl_3$, получают *n*-N,N-ди-(2-хлорэтил)-аминофеноксипропионовую к-ту из метил-*n*-N,N-ди-(2-оксиэтил)-аминофеноксипропионата (III), в) аналогично б) получают *n*-N,N-ди-(2-хлорэтил)-аминофеноксимасляную к-ту (IV) из метил-*n*-N,N-ди-(2-оксиэтил)-аминоксибутирата. Исходный II получают р-цией этил-*n*-аминофеноксиацетата с окисью этилена в 1 н. CH_3COOH, аналогично получают III и IV. Ю. Вендельштейн

52539 П. Бензоаты *бис*-четвертичного аммония. Зиглер (Bis-quaternary ammonium benzoates. Ziegler Carl) [Merck & Co., Inc.]. Пат. США 2717904, 13.09.55

Патентуются соединения общей ф-лы $[n\text{-}(R')(R^2)(R^5)^+\text{-}N^+C_6H_4COORN^+(R^3)(R^4)(R^6)]R^7R^8$, где R′, R², R³ и R⁴ — низшие алкилы; R⁵ и R⁶ — низшие алкилы или фенилалкилы, алкилы которых являются низшими; R — алкилен с нормальной или разветвленной цепью, содержащей 3—6 атомов C, и R⁷ и R⁸ — нетоксичный анион. Ю. Вендельштейн

52540 П. Способ получения эфиров никотиновой кислоты. Шустер, Шпениг (Verfahren zur Herstellung von Estern der Nicotinsäure. Schuster Curt, Spänig Hermann) [Badische Anilin-&-Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 942509, 3.05.56

Эфиры никотиновой к-ты (I) получают нагреванием в автоклаве при 120—200° свободной I с избытком одно- или многоатомного спирта, свободного от эфирных групп, без прибавления катализатора и удаления образующейся воды. Р-цию можно проводить непрерывным способом в среде индифферентного разбавителя. В качестве спиртов применяют CH_3OH, C_2H_5OH, гексиловый, изопропиловый, циклогексиловый или бензиловый спирт, гликоли, глицерин, хлорированные спирты или триэтаноламин. Получаемые эфиры являются ценными промежуточными продуктами, особенно для получения фармацевтич. препаратов. В автоклаве нагревают 8 час. при 180° смесь 250 ч. чистой I и 1500 ч. безводн. спирта, по охлаждении фильтруют от I, из фильтрата отгоняют избыток спирта, снова отделяют выпавшую I, после чего отгоняют 232 ч. этилового эфира I (т. кип. 104—108°/11 *мм*, выход 75,5%); из остатка после перегонки регенерируют еще 30 ч. I; выход эфира I с учетом регенерированной I — 92%. Аналогичным образом из 250 ч. I и 1500 ч. *н*-бутанола получают 245 ч. *н*-бутилового эфира I, т. кип. 128—131°/11 *мм*, 89,5% теории на израсходованную I. Из 250 ч. I и 1500 ч. циклогексанола (180°, 10 час) получают 214 ч. циклогексилового эфира I, т. кип. 124—127°/1 *мм*; регенерируют 87 ч. I. Из смеси 1000 ч. толуола, 500 ч. *н*-бутанола и 250 ч. I получают 241 ч. *н*-бутилового эфира I и 54 ч. регенерированной I. Ю. Вендельштейн

52541 П. Производные изоникотиновой кислоты и способ их получения (Isonicotinic acid derivatives and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 729967, 4.05.55

Патентуются соединения общей ф-лы 4-[CO — — N(R‴)N(R′)R″]C_5H_4N (каждый из R′ и R″ — H, алкил, аралкил или алкенил; R‴ — алкил, аралкил или алкенил) и соли этих соединений с к-тами. Их получают р-цией галоидангидридов изоникотиновой к-ты или их галоидгидратов с моно-, ди- или тризамещ. гидразином, причем заместителями являются алкил, аралкил или алкенил; в случае, если в р-цию введен N′,N′-дизамещ. гидразин, образующийся N²,N²-дизамещ. изоникотинилгидразин обрабатывают щел. металлом, растворенным в низшем алканоле, и затем галоидным алкилом, аралкилом или алкенилом. В примерах описано получение производных гидразина: N′-изоникотинил-N′, N²-диизопропил-I (гидразин) и его хлоргидрата; N′-изоникотинил-N′, N²-дибензил-I и его хлоргидрата; N′-изоникотинил — N′-*н*-бутил-N², N²-диметил-I, N′-изоникотинил-N′-аллил-N², N²-диметил-I и N¹-изоникотинил-N¹-аллил-N², N²-диэтил-I, N′-изоникотинил-N¹-бензил-N², N²-диметил-I. Ю. Вендельштейн

52542 П. Производные изоникотиновой кислоты и способ их получения (Isonicotinic acid derivatives

and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 724699, 23.02.55

Соединения, обладающие химиотерапевтич. свойствами, общей ф-лы RCONHN-C(R′)(R″), где R — остаток пиридина, R′ — H или алкил, а R″ — пиридил, тиенил или нитрофурил, получают р-цией изоникотинилгидразина с альдегидом или кетоном общей ф-лы R′COR″, предпочтительно в среде разбавителя, напр., воды и (или) низшего спирта. В примерах описано получение: 1) 1-изоникотинил-2-[пиридил-(3′)-метилиден]-гидразина из пиридин-3-альдегида; 2) пиридил-(4′)-метилиденпроизводного; 3) 1-изоникотинил-2-[тиенил-(2′)-метилиден]-гидразина из тиофен-(2)-карбоксиальдегида; 4) 1-изоникотинил-2-(5′-нитрофурфурилиден)-гидразина из 5-нитрофурфурола; 5) 1-изоникотинил-2-[1′-пиридил-4″)-этилиден]-гидразина из метилпиридил-(4)-кетона; 6) 1-изоникотинил-2-[1′-(пиридил-3″-пропилиден]-гидразина и 7) 1′-(пиридил-4″)-пропилиденпроизводного из 3-пропионил- и соответственно 4-пропионилпиридина; 8) 1-изоникотинил-2-[1′-(тиенил-2″)-этилиден]-гидразина из 2-ацетилтиофена. Ю. Вендельштейн

52543 П. Способ получения производного изоникотиновой кислоты (Verfahren zur Herstellung eines Isonicotinsäure-Derivates) [F. Hoffmann—La Roche & Co. A-G.]. Швейц. пат. 301594, 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 29, 6806 (нем.)]

Для получения туберкулостатич. продукта, 1-изоникотинил-2-альдозилгидразина, особенно 2-изоникотинил-2-альдопентозил-и 1-изоникотинил-2-альдогексозилгидразина, эквимолекулярные кол-ва гидразида изоникотиновой к-ты и альдозы, конденсируют кипячением с обратным холодильником в среде разбавителя, напр. метанола. Напр., из гидразида изоникотиновой к-ты и *d*-глюкозы получают бесцветные кристаллы 1-изоникотинил-2-*d*-глюкозилгидразина, окрашивающегося при нагревании и разлагающегося при 160°. Ю. Вендельштейн

52544 П. Производное изоникотиновой кислоты и способ его получения (Isonicotinic acid derivative and process for the manufacture thereof) [Roche Products, Ltd]. Англ. пат. 734100, 27.07.55

Патентуемое химиотерапевтич. соединение, изоникотинилгидразон коричного альдегида, получают конденсацией изоникотинилгидразина с коричным альдегидом, предпочтительно при повышенной т-ре в среде разбавителя, напр. воды, низшего спирта или водн. спирта. Ю. Вендельштейн

52545 П. Способ получения противотуберкулезных соединений (Procédé de fabrication de composés antituberculeux) [Imperial Chemical Inds]. Франц. пат. 1107521, 3.01.56

Патентуется способ получения терефталата S,S′-диэтилдитиола (I) этерификацией терефталевой к-ты (II) этилмеркаптаном (III) или р-цией галоидангидрида II с III, в присутствии инертного р-рителя и в-ва, связывающего образующуюся к-ту, напр. NaOH. П р и м е р ы (в вес. ч.): а) к р-ру 68 ч. III в 510 ч. водн. 2 н. р-ра NaOH прибавляют в течение 20 мин. при размешивании и т-ре 15—20 (поддерживаемой охлаждением) 90 ч. хлорангидрида II в 350 ч. бензола (IV), нагревают до 28°, отделяют бензольный слой, промывают его водой, выпаривают IV и получают I, т. пл. 90—91°; б) 20 ч. хлорангидрида II и 20 ч. III кипятят до прекращения выделения HCl, отгоняют избыток III, остаток кристаллизуют из IV или спирта, получая I с т. пл. 90—91°. Активность патентуемого в-ва против туберкулеза, искусственно вызванного у животных, настолько значительна, что позволяет рассчитывать на применение его для лечения естественного туберкулеза у человека и животных. Ю. Вендельштейн

52546 П. Способ расщепления рацемического *трео*-1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 (Process for the resolution of racemic threo-1-phenyl-2-amino-1,3-propanediol) [Lepetit Soc. per Azioni]. Англ. пат. 738064, 5.10.55

Патентуемое расщепление рацемич. *трео*-1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 (I) на его оптич. активные изомеры осуществляют р-цией его с D-глутаминовой к-той (II) в алифатич. спирте, содержащем 1—6 атомов C (напр., C_2H_5OH), отделением путем фильтрования нерастворимого продукта, из которого (+)-I выделяют обработкой конц. водн. р-ром карбоната щел. металла (напр. K_2CO_3) и перекристаллизацией из инертного органич. р-рителя (напр. $CHCl_3$); фильтрат от продукта р-ции с II выпаривают досуха, остаток перекристаллизовывают из инертного органич. р-рителя и получают (—)-I, который остается не связанным с II, применяемой в кол-ве 2 *экв* на 1 *экв* рацемич. I. Ю. Вендельштейн

52547 П. Способ получения 1-(*п*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3. К е р е с т ь, В о л ь ф (Procédé de préparation du 1-(p-nitrophényl)-2-amino-propane-1,3-diol. K e r e s z t y, W o l f) [Gyogyszeripari Kutato Intezet, Chinoin Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara R. T.]. Франц. пат. 1051241, 14.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 25, 5854 (нем.)]

Доп. к англ. пат. 701127 (РЖХим, 1956, 55961).

При нагревании 6 *г* *dl*-*трео*-1-фенил-2-аминопропандиола-1,3 (I) с 5,4 *г* *п*-нитробензальдегида в течение 40 мин. при 120—130° и 70 *мм* рт. ст. с одновременным удалением выделяющейся воды получают 2-(нитрофенил)-4-(α-оксибензил)-оксазолидин (II), т. пл. 156—157° (нагреванием 4 *г* I с 6 *мл* бензальдегида 1 час при 150° получают соответствующее фенильное соединение, т. пл. 137—138°). К р-ру 1 *г* II в 7 *мл* абс. пиридина прибавляют при охлаждении льдом 2,5 *мл* уксусного ангидрида; после переработки продукта р-ции получают 2-(*п*-нитрофенил)-4-(α-ацетоксибензил)-оксазолидин, т. пл. 161—162°, 1 *г* которого растворяют при — 5—0° в течение 6 мин. в смеси 5 *мл* конц. HNO_3 и 2,5 *мл* уксусного ангидрида, затем нитруют при 0—10° в течение 10 мин. и выделяют из реакционной смеси 2-(*п*-нитрофенил)-4-(α-ацетокси-*п*-нитробензил)-оксазолидин, т. пл. 133—135°; последний нагревают 3,5 часа с 50-кратным от его веса кол-вом 8%-ной HCl до 90—95°, причем образуется 2-(*п*-нитрофенил)-4-(α-окси-*п*-нитробензил)-оксазолидин, т. пл. 221—222°, который кипячением в течение 12 час. с HCl, содержащей лед. CH_3COOH, превращают в чистый 1-(*п*-нитрофенил)-2-аминопропандиол-1,3 (III), который можно разделить на его оптически-активные изомеры; из них *l*-*трео*-III, т. пл. 161—162°, служит для приготовления фармацевтич. препаратов. Ю. Вендельштейн

52548 П. Соединения пиридина с терапевтическими свойствами. В ю с т (Pyridine therapeutic compounds. W u e s t H e i n z M. [William R. Warner & Co. Inc.]. Канад. пат. 512588, 3.06.55

Патентуется способ получения соединений общей ф-лы (I) (R^1 и R^2 — алкил, аралкил, арил, галоидарил или гидроарил, или R^1 и R^2 вместе образуют поли-

RR⁴N (R³)ₙ SCONR¹R² I

метиленовый радикал, содержащий ⩽5 атомов C, R^3 — H, низший алифатич. или аралифатич. радикал или галоид, R^4 — органич. радикал, образующий четвертичное соединение, а R — анион, образующий вышеназванное соединение) р-цией соединения ф-лы I, но где R и R^4 отсутствуют (3-валентный атом N) с соединением ф-лы R^4R. Напр., бромид 1-бензил-3-(диметилкарбамилмеркапто)-пиридиния (II) получают взаимодействием 3-(диметилкарбамилмеркапто)-пиридина с бромистым бензилом. Патентуются также получаемые

этим способом четвертичные соли третичных аминов, в частности II. Ю. Вендельштейн

52549 П. Терапевтически активные соединения пиридина. Вюст (Pyridine Therapeutic compounds. Wuest Heinz M.) [William R. Warner & Co., Inc.]. Канад. пат. 512588, 3.05.55

Патентуется способ получения соединений общей ф-лы (I) (R^1 и R^2— алкил, аралкил, арил, галоидированный арил или гидроарил, причем R' и R^2 могут быть одинаковыми или разными и каждый из них предпочтительно содержит не более 10 атомов С, или они оба вместе образуют полиметиленовое кольцо, содержащее не более 5 атомов С, R^3— Н, низший алифатич. или аралифатич. радикал, содержащий не более 10 атомов С или галоид, причем R^3 могут быть одинаковыми или разными; R^4— органич. радикал, образующий четвертичное соединение; X — анион, образующий четвертичное соединение) путем р-ции соединения ф-лы I, где X и R^4 при атоме N отсутствуют, а R^1, R^2 и R^3 имеют вышеуказанное значение, с в-вом общей ф-лы R^4X (X и R^4 имеют указанное выше значение), образующим четвертичное соединение. В качестве примеров получаемых вышеописанным способом четвертичных солей третичных аминов названы 1-бензил- и 1-метил-3-(N-диметилсульфамилокси)-пиридинийбромиды. Ю. Вендельштейн

52550 П. Способ получения тиосемикарбазида пиридинальдегида. Хагенбах, Жизен (Způsob výroby thiosemikarbazonů pyridinaldehydů. Hagenbach Rudolf, Gysin Hans). Чехосл. пат. 85564, 15.02.56

Тиосемикарбазоны пиридинальдегидов применяют в химиотерапии туберкулеза как таковые или в виде солей (напр., тиоцианатов). Их получают р-цией пиридинальдегида или его производного с тиосемикарбазидом. Вместо тиосемикарбазида можно применять легко обменивающиеся тиосемикарбазоны кетонов (ацетона, циклогексанона). 11 ч. пиридин-3 альдегида (I) растворяют в 100 ч. спирта, прибавляют р-р 9,3 ч. тиосемикарбазида в 100 ч. горячей воды, смесь нагревают 1 час с обратным холодильником на водяной бане, охлаждают, отфильтровывают выпавшие кристаллы; после перекристаллизации (пиридин — вода) получают тиосемикарбазон I, т. пл. 222° (разл.). 7,5 ч. тиосемикарбазона ацетона растворяют в 80 ч. горячей 50%-ной CH_3COOH, прибавляют р-р 6 ч. I в 20 ч. воды, нагревают 1 час до кипения, охлаждают, нейтрализуют конц. аммиаком и получают тиосемикарбазон I. После перекристаллизации (диоксан — вода) т. пл. 222° (разлож.) Аналогичным с вышеописанным способом получают тиосемикарбазон пиридин-4-альдегида. Б. Адамец

52551 П. Способ получения 4-(N-фенил-N-бензиламин)-1-алкилпиперидинов и их производных, замещенных в ароматическом остатке. Каллишнигг (Verfahren zur Herstellung von 4-(N-phenyl-N-benzylamino)-1-alkyl-piperidinen bzw. ihrer in den aromatischen Resten substituierten Derivate. Kallischnigg Rolf) [Knoll A.-G. Chemische Fabriken]. Пат. ФРГ 891547, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3687 (нем.)]

Для получения названных соединений N-бензиланилин (в данном случае замещ. в ядре) (I) конденсируют с 4-галоид-1-алкилпиперидинами в присутствии щел. конденсирующего в-ва. Напр., при кипячении I в течение 12 час. в ксилоле с амидом Na и 1-метил-4-хлорпиперидином в атмосфере N_2 образуется 4-(N-фенил-N-бензиламин)-1-метилпиперидин, т. пл. 115°, дихлоргидрат, т. пл. 189° (разл.), монохлоргидратмоногидрат, т. пл. 210°. Аналогично получают 4-[N-фенил-N-(4'-метоксибензил)-амин]-1-метилпиперидин, т. пл. 115°, дихлоргидратмоногидрат, т. пл. 192°; 4-[N-(4'-метилфенил)-N-бензиламин]-1-метилпиперидин, т. пл. 106—107°, дихлоргидрат, т. пл. 223°; 4-[N-фенил-N-(4'-хлорбензил)-амин]-1-метилпиперидин, т. пл. 115°, дихлоргидрат, т. пл. 193°. Патентуемые в-ва применяют для получения лекарственных в-в. Ю. Вендельштейн

52552 П. Способ получения новой соли 8-оксихинолина (Verfahren zur Herstellung eines neuen Salzes von 8-Oxychinolin) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 301583, 20.04.51 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 7981 (нем.)]

8-оксихинолин или его соль вводят в р-цию с дихлоруксусной к-той или ее солью и получают дихлорацетат 8-оксихинолина, т. пл. 107—108°, растворим в воде, образуя 30%-ный р-р, хорошо растворим в липоидах. Применяется в качестве лекарственного средства. Ю. Вендельштейн

52553 П. Производные пиримидина и способ их получения (Pyrimidine derivatives and process for their production) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Англ. пат. 735890, 31.08.55

Амебоцидные соединения общей ф-лы (I) (R — двувалентная алифатич. цепь, содержащая 2—6 атомов С) и их соли получают конденсацией 2-амино-4-хлор-5-(4'-хлорфенил)-6-этилпиримидина или его N-ацетиламинопроизводного с диамином общей ф-лы NH_2RNH_2 предпочтительно кипячением 2 молей пиримидина с 1 молем диамина в среде р-рителя, напр. фенола. В качестве аминов упомянуты этилендиамин, 1,4-диаминобутан и гексаметилендиамин, приводящие к образованию соответственно N, N'-1,2-ди-(2'-амино-5'-*n*-хлорфенил-6'-этил-4'-пиримидил)-аминоэтана, -бутана и -гексана. Ю. Вендельштейн

52554 П. 8-галоидоксантиновые соли органических оснований и способ их получения. Кьюсик (Methods of preparing haloxanthine salts of organic bases and the 8-haloxanthine salts resulting from said methods. Cusic John W.) [G. D. Searle and Co.]. Канад. пат. 512781, 10.05.55

8-галоидоксантиновую соль 2-алкил-9-фенил-2,3,4,9-тетрагидро-1-пиридиндена (I) (R — низший алкил) получают нагреванием I в инертном, смешивающемся с водой р-рителе с 8-галоидоксантином, содержащем Н-атом в положении 7. Указано также получение 8-хлортеофиллиновой соли I ($R—CH_3$) и 8-бромтеофиллиновой соли I ($R—CH_3$). В. Смит

52555 П. Способ получения производных нафтодиантрона, содержащих гидроксильные группы. Брокман, Клуге (Verfahren zur Herstellung von Hydroxylgruppen enthaltenden Naphthodianthronderivaten. Brockmann Hans, Kluge Friedhelm) [Farbenfabriken Bayer A.-G]. Пат. ФРГ 921386, 16.12.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 19, 4407—4408 (нем.)]

Галоидированные в положении 1 и содержащие, кроме того, CH_3-группу окси- или алкоксиантрахиноны превращают по Ульману в производные 1,1'-диантрахинонила (I), которые после деалкилирования (в случае алкоксисоединений) восстанавливают (напр., Cu и конц. H_2SO_4) в производные гелиантрона; при одновременном облучении УФ-светом образуются производные метилнафтодиантрона. Смесь триметилового эфира 1-

галоидоэмодина и нафталина нагревают при 240—300° с электролитич. Cu, активированной J_2; хроматографией на Al_2O_3 получают 2,2′-диметил-4,4′5,5′7,7′-гексаметокси-I (II), т. пл. 335—338°. Нагреванием с хлоргидратом пиридина при 170—190° II превращают в 2,2′-диметил-4,4′,5,5′7,7′-гексаокси-I (III), т. пл. 360° (разл.). При облучении III 200-ваттной лампой в присутствии Cu-бронзы и H_2SO_4 получают гиперицин (IV); в-во очищают поглощением на гипсе из тетрагидрофурана; IV может быть получен из II облучением в присутствии Cu и H_2SO_4 при последующем деметилировании продукта р-ции. При циклизации 3,5-диметокси-2-(2′-окси-4′-метил-5′-хлорбензоил)-бензойной к-ты смесью 7%-ного олеума и $B(OH)_3$ получают диметиловый эфир 1-хлорэмодина (V), т. пл. 230—235°. Действием $(CH_3)_2SO_4$ на Na-производное V получают триметиловый эфир 1-хлорэмодина, т. пл. 213—215°. IV применяют при нервных и психических заболеваниях. А. Травин

52556 П. Способ получения нового семикарбазона (Verfahren zur Herstellung eines neuen Semicarbazons) [Ciba A.-G.]. Швейц. пат. 298335, 1.07.54 [Chem. Abstrs, 1956, 50, № 9, 6515—6516 (англ.)]

Предложен способ получения моносемикарбазона, 4,7-фенантролин-5,6-хинона (I, хинон II). Смесь 10 *г* II, 5,5 *г* $NH_2CONH \cdot NH_2 \cdot HCl$ и 500 *мл* CH_3OH кипятят 10 час., отделяют по охлаждении осадок, растворяют в 200 *мл* теплой воды и нейтрализуют 1 н. р-ром NaOH до pH 6—7; получают I (с одной молекулой H_2O), т. пл. 176° (разл., из CH_3OH). Применяется в качестве амёбоцидного препарата. А. Травин

52557 П. Способ получения галоидангидридов производных β-фенил-β-алкоксиаланина. Коллонич, Краут, Хайош (Verfahren zur Herstellung der Säurehalogenide von β-Phenyl-β-alkoxy-alaninderivaten. Kollonitsch Janos, Kraut Miklos, Hajos Andor) [Chinoin Gyógyszer és Vegyeszeti Termékek Gyara r. t. (Dr. Kereszty és Dr. Wolf)]. Пат. ФРГ 887344, 24.08.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3686 (нем.)].

Для получения хлорангидридов производных β-фенил-β-алкоксиаланина, применяемых в качестве промежуточных продуктов для синтеза лекарственных в-в, заместитель R‴ в соединениях общей ф-лы $C_6H_4(R)$-CH(OR′)CH(R‴)COOR″ (R — H, галоид, NO_2, NH_2, ациламино-или превращаемая в них группа; R′ — алкил, аралкил или циклоалкил; R″ — H, алкил, аралкил или циклоалкил; R‴ — галоид или NH_2) переводят в диациламиногруппу, образующееся производное α-диациламин-β-алкокси-β-фенилпропионовой к-ты превращают в галоидангидрид действием напр. PCl_5, PBr_5, PBr_3 или $SOCl_2$. В качестве исходных в-в применяют нитро-, амино- или ациламинокоричную к-ту или ее эфиры. Напр., действием желтой PbO в метаноле и Br_2 на р-р коричной к-ты в метаноле при охлаждении льдом получают β-фенил-β-метокси-α-бромпропионовую к-ту (I), т. пл. 179—182°, метиловый эфир I, т. пл. 70—76°, обработкой I конц. NH_4OH при 100° под давлением получают *dl-трео*-β-фенил-β-метокси-α-аминопропионовую к-ту (II), т. пл. 253—254°, действием фталевого ангидрида при 150—160° II превращают в *dl-трео*-β-фенил-β-метокси-α-фталиминопропионовую к-ту (III), т. пл. 199—200°, обработкой III PCl_5 получают хлорангидрид *dl-трео*-β-фенил-β-метокси-α-фталиминопропиновой к-ты, т. пл. 190—192°. Ю. Вендельштейн

52558 П. Усовершенствования в способах получения 5-аралкиламин-9-диалкиламинбензо-(α)-феноксазинов. Кросли, Дрейсбах (Perfectionnements aux procédés de préparation des 5-aralkylamino-9-dialkylaminobenzo- (α)-phénoxazines. Crossley Mases L., Dreisbach Paul F.) [American cyanamid Coy]. Франц. пат. 1044423, 17.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 31, 7669—7270 (нем.)]

Для получения 5-аралкиламин-9-диалкиламинбензо-(α)-феноксазинов 2-нитрозо- или 2-амино-5-диалкиламинофенол вводят в р-цию в присутствии сильной к-ты с замещ. нафтиламином или его *о*-хинон производным в условиях образования цикла. Напр., к суспензии 218 ч. *м*-аминофенола в 300 ч. спирта прибавляют 369 ч. *н*-пропилбромида, смесь кипятят ~5 час. с обратным холодильником, отгоняют, к полученному остатку прибавляют отогнанный спирт и *н*-пропилбромид, добавляют еще 123 ч. последнего и кипятят еще 22 часа с обратным холодильником. Полученный *м*-дипропиламинофенол, т. кип. 132—133°/3 *мм*, вязкая, соломенно-желтая жидкость, окрашивается на воздухе в темно-красный цвет. Растворяют полученное производное *м*-аминофенола в 880 ч. конц. HCl, к р-ру постепенно прибавляют р-р 103 ч. $NaNO_2$ в 210 ч. воды при т-ре ниже 10° и получают оранжевый хлоргидрат 2-нитрозо-5-дипропиламинофенола, т. пл. 151—152° в 194 ч. полученного хлоргидрата прибавляют к суспензии 117 ч. N-бензил-α-нафтиламина в 600 ч. спирта, к смеси добавляют несколько капель конц. HCl и кипятят 3 часа, получают 5-бензиламино-9-дипропиламинбензо-(α)-феноксазонийхлорид ф-лы I, в-во с зеленым отливом, свободное основание — красно-коричневое в-во. Перечислены: 5-(4′-метилбензил)-, 5-(4′-хлорбензил)-(красно-коричневое основание), 5-(3′, 4′-метилендиоксибензил)-5-(2′-хлорбензиламин) -9- дипропиламинобензо- (α) -феноксазонийхлорид; 5-бензил-(красно-коричневое основание), 5-(4′-метилбензил)-, 5-(4′-хлорбензиламин)-9-дибутиламинбензо-(α)-феноксазонийхлорид; 5-бензил-(темно-красное кристаллич. в-во; свободное основание), 5-(4′-хлорбензил)(зелено-коричневое основание, т. пл. ~74—75°), 5-(4′-метоксибензиламин)-9-диамиламинбензо-(α)-феноксазонийхлорид; 5-бензил-свободное основание). 5-(4′-хлорбензиламин) -9- этилпропиламинбензо - (α) -феноксазонийхлорид; 5-бензил-(зеленый, кристаллич.), 5-(4′-хлорбензиламин)-9-этилгексиламинбензо-(α)-феноксазонийхлорид (зеленое, кристаллич. в-во); 5-(3′,4′-метилендиоксибензиламин) -9- дибутиламинбензо - (α) - феноксазонийнитрат (свободное основание); 5-(4′-метилбензиламин)-9-диамиламинбензо-(α)-феноксазонийнитрат (красно-коричневое в-во); 5-(4′-хлорбензиламин)-9-этилпропиламин-10-метилбензо-(α)-феноксазонийхлорид (свободное основание). В качестве исходных и промежуточных продуктов перечислены: N-(*n*-метилбензил)-α-нафтиламин, т. пл. ~66—67°; N-(3,4-метилендиоксибензил)-α-нафтиламин, т. пл. 65—67°; N-(3,4-метилендиоксибензил) -α- нафтиламин, т. пл. ~110—111°; *о*-хлорбензилнафтиламин, т. пл. ~110—112°; 3-дибутиламинофенол, т. кип. 173—176°/6 *мм*, 3-амиламинофенол, т. кип. ~170—189°/5 *мм*; $n^{26}D$ 1,5253; хлоргидрат 2-нитрозо-5-этилпропиламинофенола, оранжево-желтый, кристаллич.; 3-этилпропиламинофенол, вязкое светло-желтое масло, т. кип. ~138—140°/3 *мм*; 3-этилгексиламинофенол, т. кип. ~165—185°/5 *мм*; хлоргидрат 2-нитрозо-4-метил-5-этилпропиламинофенола, желтый, т. пл. ~134° (разл.). Соединения феноксазония обладают туберкулоцидными свойствами. Ю. Вендельштейн

52559 П. Производные триазина. Ашли, Берг (Triazine derivatives. Ashley J. N., Berg S. S.) [May & Baker Ltd]. Англ. пат. 714449, 25.08.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 15, 3440 (нем.)]

Средство для лечения болезней, вызываемых трипанозомами, 2-амино-4,6-ди-(*n*-амидинанилин)-1,3,5-триазин (I) получают из 2-амино-4,6-ди-(*n*-циананилин)-1,3,5-триазина

обычными способами, применяемыми для превращения динитрилов в диамидины. Трихлоргидрат моногидрат-I, т. пл. > 300°. Ю. Вендельштейн

52560 П. **Фентиазины** (Phenthiazines) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Австрал. пат. 164395, 18.08.55

Терапевтически ценные соединения фентиазина общей ф-лы(I) (фентиазиновое кольцо замещено в положении 1 или 3 низшим алкилом или низшим алкоксилом, а группировка RNR^1R^2 означает или диметиламинопропиловую или пирролидинпропиловую цепь) получают конденсацией соединения ф-лы I с упомянутыми выше заместителями в положениях 1 и 3 и с R^3 при N (в положении 10) вместо RNR^1R^2 с соединением общей ф-лы $R^4NR^1R^2$, где R^1 и R^2— или самостоятельные метилы или образуют с прилежащим азотом N пирролидиновое кольцо, один из R^3 и R^4— H, а другой — замещенная на конце галоидом пропильная группа. Ю. Вендельштейн

52561 П. **Получение мезо-замещенных азаакридинов** (Production of meso-substituted azaacridines) [Ward, Blenkinsop & Co., Ltd Howards of Ilford, Ltd]. Англ. пат. 722704, 26.01.55

Азаакридины общей ф-лы (I) (R — алкокси- или арилоксигруппа; Y — Cl, Br или J; X — H, арил, аралкил или Z — C_nH_{2n}-группа; $n>1$; Z — H, окси-, алкокси- или группа одной из общих ф-л R′R″N —, R′R″N — $C_mH_{2m}O$ — или $CH_2CH_2—A—CH_2CH_2—N—$(R′ и R″— алкил с 1—4 атомами C; $m>1$; A есть $—CH_2—$ или —O—) получают нагреванием соответствующих 9-галоидзамещ. 1-азаакридинов (в присутствии или отсутствие инертного р-рителя) или соответствующих 9-фенокси- или 9-алкилфенокси-1-азаакридинов с NH_4-солью слабой к-ты, первичным аралкиламином, ариламином или амином общей ф-лы $ZC_nH_{2n}NH_2$ 9-фенокси- или 9-алкилфенокси-1-азаакридины получают нагреванием 9-галоид-2-азаакридинов с фенолом или алкилфенолом и могут реагировать дальше с выделением или без выделения из реакционной среды или 9-галоид-1-азаакридины непосредственно нагревают с NH_4-солью или амином в присутствии фенола или алкилфенола. Получаемые продукты обладают фармацевтич. действием, в частности против плазмодиев. Напр., а) 2-метокси-6,9-дихлор-1-азаакридин нагревают с фенолом, а затем полученный продукт с 5-диэтиламино-2-аминопентаном, $(NH_4)_2CO_3$, β-морфолиноэтиламином, β-пиперидиноэтиламином, *н*-додециламином или *n*-толуидином; б) 2-*н*-бутокси-6,9-дихлор-1-азаакридин нагревают с фенолом, а затем с 5-диэтиламино-2-аминопентаном, β-диэтиламиноэтиламином. $(NH_4)_2CO_3$, этаноламином, β-этоксиэтиламином или β-диэтиламиноэтоксиэтиламином; в) 2-метокси-6,9-дихлор-1-азаакридин нагревают с бензиламином; г) 2-фенокси-6,9-дихлор-1-азаакридин нагревают с фенолом, а затем с $(NH_4)_2CO_3$. Приведен дополнительный список аминов, применяемых для р-ции. В. Уфимцев

52562 П. **Терапевтически ценные производные акридана** (Therapeutically valuable acridan derivatives) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Англ. пат. 727635, 6.04.55

Патентуются четвертичные соли производных акридана общей ф-лы (I) (X — алкилен, R и R′ — алкилы, которые могут образовать кольцо с эфирами арилсульфоновых к-т), получаемые нагреванием производного акридана (II) с эфиром арилсульфоновой к-ты в р рителе, напр. бзл., толуоле или декагидронафталине. N-пиперидилэтил-II вводят в р-цию с метил-*n*-толуолсульфонатом или N-диэтиламиноэтил-II с метил-*n*-толуолсульфонатом, метилбензолсульфонатом или фенилбензолсульфонатом соответственно; диэтиламиноэтил-II (описан его хлоргидрат) или N-пиперидилэтил-II получают взаимодействием дигидроакридина в р-ре толуола, содержащем щел. в-во, напр. амид Na, фенил-Li, тонкодисперсный металлич. Na (или K) или измельченный KOH, соответственно с 1-диэтиламин-2-хлорэтаном или β-хлорэтилпиперидином. Ю. Вендельштейн

52563 Д. **Способ получения 5-*н*-гептил-2-тиогидантоина.** **Фрёлик** (Sätt att framställa 5-*n*-heptyl-2-tiohydantoin. Froelich E. J.) [Sterling Drug Inc.]. Шведск. пат. 155232, 17.07.56

5-*н*-гептил-2-тиогидантоин (I) получают, нагревая 2-аминопеларгоновую к-ту с водорастворимым неорганич. тиоцианатом, напр. с тиоцианатом Na, K или Ca, и ангидридом низшей алифатич. к-ты, в частности, с $(CH_3CO)_2O$ (II), с последующим дезацилированием полученного I, содержащего в положении 1 ацильную группу. Смесь 51,9 *г* 2-аминопеларгоновой к-ты, 40 *г* NH_4-тиоцианата, 180 *мл* II и 20 *мл* CH_3COOH нагревают 20 мин. с обратным холодильником, а затем выливают в 1500 *мл* ледяной воды. После гидролиза избыточного II водн. р-р несколько раз экстрагируют $CHCl_3$, р-ритель отгоняют в вакууме. Полученное ацетильное производное I прибавляют к смеси 133 *мл* C_2H_5OH, 133 *мл* воды и 133 *мл* конц. HCl, кипятят 40 мин., а затем охлаждают льдом. Выпавший I промывают водой и кристаллизуют из спирта с добавкой обесцвечивающего угля. Продукт сушат 12 час. при 70°, получают 35,3 *г* I, выход 55%, т. пл. 130—131,6°. Продукт обладает сильным противотуберкулезным действием. Б. Фабричный

52564 П. **Способ получения новых ароматических тиоэфиров** (Verfahren zur Herstellung eines neuen aromatischen Thioesters) [Cilag A.-G.]. Швейц. пат. 301684—301694, 16.11.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 27, 6340 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 297993 (РЖХим, 1956, 44675). Для получения химиотерапевтич. в-в (бактерициды и глистогонные) в соединениях общей ф-лы $C_6H_3SR(OH)_2$-1,2,4 (I), где R — Na, K и т. д., обменивают R на органич. остаток. Напр., из Na-соли 2,4-диокситиофенола и хлорангидрида N,N-диэтилкарбаминовой к-ты получают эфир 2,4-диоксифенилтиодиэтилкарбаминовой к-ты, т. пл. 149—150°. Аналогично получены (2,4-диоксифенилтио-II) эфир II-*n*-аминобензойной к-ты, т. пл. 210—211°; эфир II-бензойной к-ты, т пл. 136—137°; II-изоамиловый эфир, т. кип. 120—122°/0,01 *мм*; II-*н*-гексиловый эфир, т. кип. 126°/0,07 *мм*; II-бензиловый эфир, т. кип. 140—145°/0,02 *мм*, т. пл. 86—87°, II-уксусная к-та, т. пл. 99—100° (из I и хлоруксусной к-ты или ее этилового эфира, в последнем случае с последующим омылением); II-изобутиловый эфир, т. кип. 113—115°/0,06 *мм*; II-*n*-бутоксиэтиловый эфир, т. кип. 144—145°/0,08 *мм*; II-[4[1],6[1]-диметилпиримидиловый-(2[1])]′эфир, т. пл. 191—193°; II-β-феноксиэтоксиэтиловый эфир,

т. пл. 68—69°; II-β-оксиэтоксиэтиловый эфир, т. кип. 168°/0,04 *мм*; II-феноксиэтиловый эфир, т. пл. 106—108°; II-β-диэтиламиноэтиловый эфир, т. пл. 120°; II-β-(4[1]-карбоксифенокси)-этоксиэтиловый эфир, т. пл. 76—78°; II-β-(2[1]-карбоксифенокси)-этоксиэтиловый эфир т. пл. 173° (Na-соль). Ю. Вендельштейн

52565 П. 2-(*п*-аминобензолсульфамидо)-тиазол. Цукамото, Сакада [2-(*p*-aminobenzenesulfonamido)-thiazole. Tsukamoto Tadashi, Sakada Rikita) [Mitsubishi Chemical Industries Co.]. Японск. пат. 4624, 16.09.53 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 10 6998 (англ.)]

К 160 *г* $CH_3COOCHClCH_2Cl$ в 1 *л* воды при 60° прибавляют 200 *г* *п*-$CH_3CONHC_6H_4SO_2NHCSNH_2$, затем частями прибавляют 135 *г* $NaHCO_3$, поддерживая pH в пределах 3,5—5,5. Смесь охлаждают, продукт отфильтровывают и гидролизуют 5 объемами 27%-ного NaOH. После подкисления получают 141 *г* (81,5%) сульфатиазола. Б. Фабричный

52566 П. Способ получения соединений, обладающих сродством к опухолям. Цервек, Перш, Штахель (Verfahren zur Herstellung von tumoraffinen Verbindungen. Zerweck Wernen, Persch Walther, Stachel Adolf) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Пат. ФРГ 891260, 28.09.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3686 (нем.)]

Конденсируют розанилин или *п*-розанилин с многоядерными арилами, содержащими реакционные заместители, напр., NH_2, OH или галоиды, до соответствующих триарилрозанилинов, после чего последние сульфируют до вступления по крайней мере трех сульфогрупп. Нагревают *п*-розанилин, 2-нафтол и безводн. $NaHSO_3$ в течение 7—8 час. при 210°, получают N,N′,N″-три-(β-нафтил)-*п*-розанилин, растворяющийся после сульфирования (конц. H_2SO_4) и превращения в Na-соль в воде с зелено-синей окраской. Хлоргидрат N,N′,N″-три-(пиренил-3)-*п*-розанилина растворяется в воде с синей окраской и зеленой флуоресценцией. Хлоргидрат N,N′N″-три-(флуоренил-2)-*п*-розанилина после сульфирования и превращения в Na-соль растворяется в воде с зелено-синей окраской. Полученные соединения обладают низкой токсичностью. В. Уфимцев

52567 П. Получение резерпина и его солей (Manufacture of alkaloid and its salts) [Ciba A.-G.]. Англ. пат. 734108, 27.07.55

Патентуется алкалоид резерпин (I), его соли и способ их выделения из экстракта, получаемого при обработке *Rauwolfia serpentina, R. vomitoria. R. inebrians* (преимущественно их корней) слабополярным или неполярным р-рителем, несмешивающимся или частично смешивающимся с водой. Для экстракции применяют галоидные производные углеводородов, смешанные с полярным р-рителем (напр., спиртом), и иногда — водой (последняя может содержать к-ты, основания или соли). При добавлении воды экстракт разделяется на две фазы, между которыми распределяются извлеченные в-ва. Растительный материал (или экстракт из него) может быть также обработан водн. р-ром к-ты (H_3PO_4, низшие жирные к-ты, кислые соли многоосновных к-т) и полученный таким образом экстракт обрабатывают слабополярным или неполярным р-рителем. Выделение I из экстракта осуществляют поглощением его на адсорбенте, напр., хроматографией на Al_2O_3, SiO_2 или силикате, с последующим вымыванием р-рителем, содержащим C_6H_6, и кристаллизацией из спирта или кетона (особенно CH_3OH). Описаны различные способы экстракции, приводящие к получению кристаллич. I. Соли I могут быть получены прямым добавлением к-ты или путем обменного разложения; описано получение следующих солей I: хлоргидрата, нитрата, сульфата, пикрата, перхлората, метансульфоната, оксалата, салицилата, аскорбата, цитрата, малеата, сукцината и тартрата. Могут быть получены также соли других галоидоводородных к-т и соли фосфорной, уксусной, пропионовой, молочной, этансульфоновой, изотионовой, бензойной, *п*-аминосалициловой и тиосульфоновой к-т. Описаны физ., хим. и физиологич. свойства I. А. Травин

52568 П. Способ получения дигидрокодеина. Штейн (Verfahren zur Herstellung von Dihydrocodein. Stein Alfred), Пат. ГДР 8212, 9.09.54

Дигидрокодеин (I) получают обработкой кодеина (II) молекулярным H_2 в органич. р-рителе, предпочтительно в диоксане (III) или метаноле (IV) в присутствии Ni, напр. скелетного. Битартрат I в чистом состоянии выделяют прибавлением к сырому продукту р-ции р-ра винной к-ты (V) в индифферентном органич. р-рителе, предпочтительно в III или IV и осаждением спиртами, предпочтительно IV. Из маточника от осажденного битартрата I в качестве побочного продукта выделяют дигидрокодеинон (VI). Применение Ni вместо обычных Pt или Pd значительно ускоряет гидрирование. Примеры: а) 500 *г* II, 50 *г* Ni-катализатора и 800 *мл* безводн. III нагревают в автоклаве при размешивании и давл. H_2 25 *ати* 5 час. при 100—110°, охлаждают, сливают с осадка и удаляют тонкую суспензию Ni фильтрованием. Осадок Ni на дне можно непосредственно применять еще не менее 4 раз. Из желтого фильтрата удаляют р-ритель, остаток растворяют в смешивающихся с водой алифатич. спиртах к горячему конц. р-ру прибавляют воду до появления мути, медленно охлаждают, после начала кристаллизации прибавляют еще воды до прекращения образования мути, охлаждают и получают I, т. пл. 112—114°; б) полученный в а) после отделения катализатора р-р сырого I медленно при энергичном перемешивании обрабатывают с горячим р-ром 280 *г* V в 5 *мл* безводн. III, образующаяся сначала вязкая масса превращается в тонкие кристаллы. Из сконцентрированного маточного р-ра получают еще некоторое кол-во битартрата. Обе фракции битартрата нагревают до кипения с 3 *л* IV, при охлаждении жидкость внезапно мутнеет и выпадают плотные кристаллы битартрата I, которые фильтруют, промывают IV и эфиром, сушат при 40—60°, т. пл. 189°. Он отвечает всем требованиям и содержит 99,5—100% алкалоида на I в битартрате. Маточник применяют для следующих перекристаллизаций; в) маточник после выделения битартрата I из метанольного маточного р-ра в б) выпаривают в вакууме, остаток растворяют в 10%-ной H_2SO_4, фильтруют, р-р сильно подщелачивают NH_3, выпавший VI кристаллизуют из этилацетата, т. пл. 192—193°; г) смесь II, Ni и III гидрируют 3 часа при 80° и давлении 110 *ати* и перерабатывают как в а) и б); низкая т-ра, кратковременная обработка и высокое давление позволяют увеличить выход I и избежать образования побочных продуктов, напр. VI. Ю. Вендельштейн

52569 П. Новая соль витамина B_1 и способ ее получения (Nouveau sel de la vitamine B_1 et son procédé de préparation) [Société des usines chimiques Rhône-Poulenc). Франц. пат. 1108379, 12.01.56

Новую соль витамина B_1 и метилен-*бис*-β-оксинафтойной к-ты (I), очень мало растворимую в воде, не имеющую определенной т-ры плавления, устойчивую при хранении (даже в присутствии влаги) и не обладающую запахом, получают р-цией двойного обмена соли витамина B_1, напр. хлоргидрата (предпочтительно в виде 5—10% р-ра) с солью I, напр. с динатровой солью, в водн. р-рах при 20°. Новую соль прибавляют в муку или в препараты, предназначенные для кормления животных. Пример. К 355 *мл* 5%-ного р-ра хлоргидрата витамина B_1 (с 1 мол. воды) прибавляют при 20° р-р Na-соли I, полученный из 19,4 *г* I и 100 *мл* 1 н. р-ра соды; образующийся зеленовато-желтый осадок оставляют на 15 час., фильтруют, промывают 300 *мл* дистил. воды, сушат и получают 31,4 *г* метилен-*бис*-оксинафтоа-

та витамина B_1, который, в отличие от других нерастворимых солей, легко превращается, напр., в хлоргидрат витамина B_1, обработкой суспензии новой соли в воде р-ром HCl. Ю. Вендельштейн

52570 П. **Способ получения фосфорных эфиров рибофлавина. Уэйденхеймер, Рид** (Method of preparation of phosphoric acid esters of riboflavin. Weidenheimer Joseph F., Reed Charles C.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512668, 10.05.55

Смесь рибофлавина (I) и H_3PO_4 (II) нагревают 10—120 мин. при 60—100°, растворяют в алкоголе и осаждают р-рителем из класса простых эфиров или кетонов. При весовом соотношении I : II=1 : 2 получают дифосфорный эфир I. А. Травин

52571 П. **Получение витамина B_{12}** (Preparation of vitamin B-12) [Olin Mathieson Chemical Corp., formely Mathieson Chemical Corp.]. Англ. пат. 731706, 15.06.55

Витамин B_{12} получают выращиванием микроорганизма *Actinomycete* ATCC № 11071 или разновидности ATCC № 11072 в соответствующей стерильной, водн. питательной среде, содержащей источник усвояемого C, N и Co и выделением витамина B_{12}, причем культуральную жидкость предварительно обрабатывают звуковыми волнами для дробления клеток. Ферментацию проводят при 30—37°, выход кобаламина повышают прибавлением иона CN или нитрила. Источником C служит, по крайней мере, частично жир или жирная к-та, содержащая>14 атомов C. Ю. Вендельштейн

52572 П **Способ выделения витамина B_{12}. Вулф** (Process for recovering vitamin B_{12}. Wolf Frank J.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 513750, 14.06.55

В процессе получения очищ. концентратов витаминов группы B_{12} из культуральной жидкости, получаемой выращиванием в соответствующей питательной среде микроорганизмов, производящих витамин B_{12}, патентуется обработка концентратов по меньшей мере одним в-вом, выделяющим ионы CN, напр. цианидом, HCN или в-вами, образующими цианиды или HCN в процессе р-ции, при pH 5—7, после чего разделяют витамины группы B_{12} и сопровождающие их в-ва. Ю. Вендельштейн

52573 П. **Выделение и очистка витамина B_{12}. Лайфут, Тейлор** (Recovery and purification of vitamin B_{12}. Lightfoot Edwin N. Jr., Taylor Roy J.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Канад. пат. 513776, 14.06.55

Для выделения витамина B_{12} из культуральной жидкости (КЖ) и очистки его, КЖ обрабатывают активированным углем, элюируют адсорбат спирто-водной смесью, удаляют спирт, водн. элюат обрабатывают при pH не ниже 7 цианистой солью, р-р подкисляют, удаляют избыток цианида, водн. р-р обрабатывают спиртовым р-рителем в присутствии растворимой в воде нейтр. неорганич. соли, напр. сульфата, полученный спирт. р-р экстрагируют водой, водн. вытяжку экстрагируют жидкой алифатич. монокарбоновой к-той с нормальной цепью, содержащей 4—14 атомов C, напр. этилмасляной или циклогексилуксусной к-той, и выделяют очищ. B_{12} из экстракта в карбоновой к-те. Ю. Вендельштейн

52574 П. **Способ получения очищенных концентратов витаминов группы B_{12}. Ленс, Вейменга** (Verfahren zur Herstellung gereinigter Konzentrate der Vitamine der B_{12}— Gruppe. Lens Jan, Wijmenga Harry Gerard) [N. V. Organon]. Пат. ФРГ 940489, 22.03.56

Найдено, что при обработке печени или ее концентратов цианидами, HCN (или соединениями, способными выделять эти в-ва) выход витамина B_{12} (I) повышается. Метод позволяет также полностью выделять I в кристаллич. состоянии и в таких случаях, когда существующие способы не достигают цели. Наилучший результат получают в том случае, когда одновременно с обработкой цианидами печень подвергают воздействию пищеварительных ферментов (напр., папаина). Из 100 *г* очищ. экстракта печени, содержащего 30% сухого в-ва, выделяют известным методом (герм. пат. 835178) 8,2 *мг* кристаллич. I. Элюаты, полученные при вымывании коричневой и желтой полос хроматограммы 0,1%-ным р-ром NH_3, доводят до pH 6,5, смешивают с водн. коричневым элюатом, полученным после отделения красного элюата, прибавляют 75 *мг* KCN, доводят pH до 6, выдерживают 2 дня при 52°, упаривают в вакууме до ~100 *мл* и хроматографируют на 250 *г* Al_2O_3; получают 7,4 *мг* кристаллич. I. К 37 *г* порошка, являющегося отходом после обычной очистки и содержащего 21 *мг* ±10% I, прибавляют 250 *мг* NaCN, выдерживают 16 час. при ~20° и хроматографируют на 400 *г* Al_2O_3; вымыванием фиолетово-красной полосы хроматограммы водой получают 19 *мг*±10% I. А. Травин

52575 П. **Способ очистки и разделения витаминов группы B_{12} хроматографией на колонках с целлюлозой. Бернхауер** (Verfahren zur Reinigung und Trennung der Vitamine der B_{12}-Gruppe durch Verteilungschromatographie an Zellulose Säulen. Bernhauer Konrad) [Aschaffenburger Zellstoffwerke A.-G.]. Пат. ФРГ 940369, 15.03.56

В процессе очистки и разделения витаминов группы B_{12} путем хроматографии на колонках с целлюлозой по пат. ФРГ 930651 (РЖХим, 1956, 79420) с применением насыщ. водой *н*-бутанола в качестве проявителя патентуется прибавление к последнему солей, предпочтительно, надхлорной к-ты, напр. перхлората K, повышающих точность разделения кобаламинов. Напр., сухой препарат кизельгура, содержащий смесь различных кобаламинов, тесно перемешивают с кол-вом $KClO_4$, достаточным для насыщения предусмотренного кол-ва проявителя, переносят на колонку с порошком целлюлозы и проявляют *н*-бутанолом, насыщ. водой и содержащим цианид. Одновременно ставят опыт без добавления $KClO_4$. Сравнение показывает, что добавление $KClO_4$ способствует значительно лучшему разделению фактора Ia от витамина B_{12} и витамина B_{12}-фактора III от этиокобаламинкарбоновых к-т. Ю. Вендельштейн

52576 П. **Выделение веществ с активностью против злокачественной анемии** (Recovery of antipernicious anemia factors) [Merck & Co., Inc.]. Англ. пат. 726840, 23.03.55

Витамин B_{12} (I) и в-ва с активностью I извлекают из водн. р-ра, напр. из культуральной жидкости, обработкой твердым 2,4,5-трихлорфенолом (II), причем получают экстракт I в II, который обрабатывают водой и несмешивающейся с водой органич. жидкостью, которая является р-рителем для II и не растворяет I (напр., CCl_4, хлф. или дихлорэтилен); получают водн. экстракт I, свободный от II, или экстракт I в II растворяют в ацетоне или метаноле перед обработкой несмешивающимся с водой органич. р-рителем и водой. Ю. Вендельштейн

52577 П. **Стероиды** (Steroid compounds) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 738580, 19.10.55

Патентуются 3-окси-11α-ацилокси-20-кетопрегнаны и способ превращения 3,20-дикетопрегнана в 3-окси-I (I — 20-кетопрегнан) р-цией р-ра 3,20-дикетопрегнана, содержащего H, OH, ацилокси- или оксогруппу в положении 11 с 1—4 *экв* боргидрида щел. металла (предпочтительно 1—1,25 *экв.* $NaBH_4$ или $LiBH_4$), считая на восстановление одной оксогруппы, при т-ре 0—100° и времени р-ции от 2 мин. до 2 час.; в качестве р-рителя применяют, напр. метанол, этанол, изопропанол, диоксан или тетрагидрофуран, причем к некоторым из этих

р-рителей можно прибавлять небольшое кол-во воды. В примерах описано получение следующих соединений: 3β-окси-II (II — 20-кетоаллопрегнан), 3α, 11α-диокси-I, 3β, 11α-диокси-II, 3α-окси-11α-ацетокси-I, 3β-окси-11α-ацетокси-II, 3α-окси-11,20-дикетопрегнана, 3β-окси-11,20-дикетоаллопрегнана. Указаны также 3α-окси-I и 3 β-окси-II, содержащие в положении 11α-формокси-, пропионокси-. изопропионокси-, бутироилокси-, валероилокси-, гексаноилокси-, гептаноилокси-, октаноилокси-, бензоилокси-, фенилацетокси-, сукциноилокси- и циклопентилпропионоксигруппы. 11α-оксипрогестерон получают из прогестерона действием спор культуры RH 176 (вид *Rhizopus arrhizus*) в стерильной суспензии в солевом р-ре; 11α-ацилокси-3,20-дикетопрегнаны и 11 α-ацилокси-3,20-аллопрегнаны получают р-цией 11 α-окси-3,20-дикетопрегнана или 11 α-окси-3, 20-дикетоаллопрегнана с ангидридами уксусной, пропионовой, изопропионовой, масляной, валерьяновой, капроновой, энантовой, каприловой, бензойной, фенилуксусной, янтарной и циклопентилпропионовой к-т. Ю. Вендельштейн

52578 П. Стероиды (Steroid) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 729221, 4.05.55

Патентуемый 4-прегнентетраон-3,6,11,20 получают р-цией 6,11-диоксипрогестерона (I) с более чем 1 *экв* (предпочтительно ~2 *экв*) окислителя на 1 моль I в течение времени, достаточного для превращения OH-групп в положениях 6 и 11 в кетогруппы, без подобных превращений в других частях молекулы. В качестве окислителей применяют $KMnO_4$, N-бромацетамид в *трет*-бутаноле или H_2CrO_4. Ю. Вендельштейн

52579 П. Соединения стероидов (Steroid compounds) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 728936, 27.04.55

Патентуются соединения общей ф-лы (I) (RO — ацилокси, R — радикал органич. к-ты, предпочтительно с 1—8 атомами C) и способ их получения нагреванием 11α-окси- или 11α-ацилоксипрегнандиона-3,20 с ангидридом или хлорангидридом к-ты при 100—200° в присутствии кислотного катализатора, напр. *n*-толуолсульфокислоты или H_2SO_4. В примерах описано применение ангидридов уксусной, пропионовой и энантовой к-т; 11α-ацилоксипрегнаны получают обработкой ангидридом к-ты при 20° 11α-оксипрегнанов, а последние образуются при гидрировании 11α-оксипрогестерона в присутствии Pd — C катализатора. Ю. Вендельштейн

52580 П. Соединения стероидов (Steroid compounds) [Ciba Ltd]. Австрал. пат. 167255, 29.03.55

Патентуется способ получения 11, 12 β-оксидов ряда стероидов путем обработки 11-галоид-12-оксостероидов комплексными гидридами амфотерных металлов с последующим действием на образующиеся 11,12-галоидгидрины агентов, способных отщеплять галоидоводородные к-ты. Ю. Вендельштейн

52581 П. Гидрирование Δ^4-стероида (Hydrogenation of a Δ^4-steroid) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 738635, 19.10.55

Патентуется нормальный и аллопрегнан-11α-олдион-3,20 и способ получения их смеси гидрированием 3,20-дикето-11α-окси-4-прегнена H_2 в присутствии Pd. Гидрирование проводят в присутствии органич. основания, напр. триэтиламина и (или) органич. р-рителя, напр. спирта. Нормальный и аллоизомеры разделяют экстракцией р-рителем, напр. петр. эфиром, или хроматографически. Подробно описаны примеры с применением катализатора — Pd на древесном угле. Ю. Вендельштейн

52582 П. Получение 17-окси-20-кетостероидов (Manufacture of 17-hydroxy-20-ketosteroids) [Farbwerke Hoechst A.-G. Vorm, Meister, Lucius, & Bruning]. Англ. пат. 739139, 26.10.55

Патентуемые 17-окси-20-кетостероиды получают р-цией 16,17-оксидо-20-кетостероидов с щел. или щел.-зем. солями HJ, напр. с NaJ, KJ или CaJ_2, и органич. карбоновой или сульфокислотой, напр. низшей алифатич. карбоновой к-той: муравьиной, уксусной или пропионовой или толуолсульфокислотой, и каталитич. восстановлением полученного 16-йод-17-окси-20-кетостероида для удаления J в положении 16; р-цию проводят в инертном р-рителе, в котором растворимы соли HJ, напр. в низших спиртах, диоксане или кетонах, напр. в ацетоне, а также в их смесях с водой. В качестве исходных в-в указаны 16,17-оксидопроизводные Δ^5-прегнен-3 β-олона-20 и их ацетаты; ацетат Δ^4-прегнен-21-олдиона-3,20, прогестерон, диацетат Δ^5-прегнен-3β, 21-диолона-20, диацетат аллопрегнан-3β,21-диолона-20, диацетат прегнан-3α-21-диолона-20, ацетат прегнан-3α-олона-20, ацетат аллопрегнан-3β-олона-20, Δ^4-прегнан-11α-олдион-3,20 и 21-ацетат прегнан-3α, 21-диолдиона-11,20. В примерах описано получение 16-йод-Δ^5-прегнен-3β-, 17α-диолона-20 и его 3β-ацетата; 21-ацетата 16-йод-Δ^4-прегнен-17α, 21-диолдиона-3,20; 16-йод-17α-оксипрогестерона; Δ^5-прегнен-3β, 17α-диолона-20 и его 3β-ацетата; 21-ацетата Δ^4-прегнен-17α, 21-диолдиона-3,20 и 17-оксипрогестерона. 5,16-дибром-прегнандиол-3β,17-он-20-3-ацетат получают обработкой ацетата 16,17-оксидо-Δ^4-прегненол-3β-она-20, бромистоводородной к-той. Ю. Вендельштейн

52583 П. Способ получения стероидных лактамов. Шмидт-Томе, Фрич (Verfahren zur Herstellung von Steroidlactamen. Schmidt-Thomé Josef, Fritsch Werner) [Farbwerke Hoechst A.-G., vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 917971, 16.09.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 32, 7503—7504 (нем.)]

Насыщенные или ненасыщ. 17-оксимы стероидного ряда, после защиты OH-групп посредством ацилирования, подвергают перегруппировке по Бекману (с $POCl_3$ в пиридине) и полученные таким образом оксилактамы деацилируют и окисляют в кетолактамы. Описанным образом ацетат дегидроизоандростеронаоксима превращают в ацетат дегидроизоандрололактама (т. пл. 295°), который превращают в свободный оксилактам (т. пл. 292—295°) и далее — по Оппенауэру — в тестололактам (т. пл. 263°). Аналогично получают бензоат эстрололактама (т. пл. 304—314°) и соответствующий ему свободный оксилактам (т. пл. $>350°$). Соединения имеют терапевтич. значение или служат для синтеза лекарственных препаратов. А. Травин

52584 П. 11-Кетопроизводные ряда андростена и их получение (11-keto compounds of the androstene series and the preparation thereof) [American Cyanamid Co.]. Англ. пат. 738629, 19.10.55

Патентуются производные 11-кетотестостерона ф-лы (I) (R — H, радикал алифатич. $C_1 — C_4$ или бензойной к-ты). Предложен способ получения этих соединений, состоящий в окислении 17-эфиров (напр., ацетата) Δ^4-андростендиол-11β,17β-она CrO_3 в лед. CH_3COOH при 10—100° и омылении получаемых при этом эфиров 11-кетотестостерона водн. р-рами гидратов окисей карбонатов или бикарбонатов щел. и щел.-зем. металлов. В качестве

примера назван Δ^4-андростенол-17-дион-3,11 и его 17-ацетат. А. Травин

52585 П. Эфиры 11α,17α, 21-триоксипрегнандиона-3,20. **Меррей, Питерсон** (Esters of 11α, 17α, 21-trihydroxypregnane-3,20-dione. Murray Herbert) [The Upjohn Co.]. Канад. пат. 505874, 26.10.54

Патентуется способ получения эфиров 11α, 17α, 21-триокси-прегнандиона-3,20 (I) ацелированием I карбоновой к-той, содержащей до 8 атомов С. В качестве примеров приводятся 11α,21-диацетокси-17α-оксипрегнандион-3,20 и 11α, 21- дициклокси-17α-оксипрегнандион. Л. Михельсон

52586 П. Способ получения кортизона (Process for the preparation of cortisone) [Upjohn Co.]. Англ. пат. 739023, 26.10.55

Кортизон получают обработкой 11α, 17α, 21-триокси-4-прегнендиона-3,20 (I) H_2CrO_4 в кол-ве до 4 хим. *экв* на 1 моль стероида, предпочтительно при т-ре от —10 до 10°. Р-цию можно проводить в гетерог. среде, применяя водн. р-р H_2CrO_4 и несмешивающийся с водой органич. р-ритель, напр. C_6H_6, $CHCl_3$, CCl_4, гексан или хлорбензол, или в гомог. среде, применяя водн. H_2CrO_4 и смешивающийся с водой р-ритель, напр. уксусную или пропионовую к-ту. Примеры: а) I окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH, после разбавления водой смесь экстрагируют хлористым метиленом и получают кристаллич. продукт, содержащий 45% кортизона; б) как а), но с водн. уксусной к-той в качестве среды при окислении; в) для иллюстрации влияния избытка окислителя I окисляют более чем 4 *экв* H_2CrO_4 и получают адреностерон. Ю. Вендельштейн

52587 П. Получение препаратов тестостерона для инъекций (Manufacture of testosterone injection preparations) [Schering A.-G.]. Англ. пат. 729808, 4.05.55

Патентуется енолбутират тестостерон-17-бутирата и его получение любым из ныне применяемых или описанных в литературе методов получения известных енольных эфиров 17-эфиров тестостерона. В примере описано применение тестостерона, бутирата Na и масляного ангидрида в качестве исходных материалов. Ю. Вендельштейн

52588 П. Соединения циклопентанополигидрофенантренового ряда и способ их получения (Compounds of the cyclopentanopolyhydrophenanthrene series and a method of making same) [Schering A.-G.]. Англ. пат. 738631, 19.10.55

Патентуются циклопентанополигидрофенантреновые соединения, содержащие предельный или непредельный углеводородный радикал и OH-группу в положении 3 и кетогруппу в положении 17. Указанные соединения получают окислением соответствующих 17-оксипроизводных. Напр., 3α-метиландростандиол-3β, 17β или 3β-метиландростандиол-3α, 17α-окисляют CrO_3 в лед. CH_3COOH соответственно в 3α-метиландростанол-3β-он-17 и 3β-метиландростанол-3α-он-17. Препараты обладают антигормональным действием. А. Травин

52589 П. Лечебные препараты стрептомицина. **Хобсон** (Preparations for streptomycin therapy. Hobson Lawrence B.) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Канад. пат. 510193, 15.02.55

Патентуются улучшенные препараты стрептомицина (I), состоящие по меньшей мере из двух антибиотиков (в одной и той же дозе), одним из которых является I, а другим — дигидрострептомицин (II), причем мол. отношения I и II в препарате варьируют в пределах 1 моля I: 2 молям II и 2 молей I : 1 молю II, общее кол-во I и II в препарате эквивалентно (в пересчете на моль) кол-ву компонентов, применяемых для лечения в отдельности Патентуемую смесь применяют в виде безводн. стерильного порошка или в жидкости, пригодной для парентерального применения. Ю. Вендельштейн

52590 П. Получение кристаллических солей стрептомицина. **Регна, Соломонс III, Пастернак** (Preparation of crystalline salts of streptomycin. Regna Peter P., Solomons III Isaiah A., Pasternack Richard) [Chas. Pfizer & Co., Inc., [a Delaware Corp.]. Канад. пат. 513773, 14.06.55

Для получения двойных солей тригалоидгидратов-I (стрептомицин — I) р-р тригалоидгидрата I (напр., трихлоргидрата или трибромгидрата I) в метаноле вводят в р-цию с насыщ. р-ром, галоидного металла, напр. $CaCl_2$, $CaBr_2$, NaBr, $SrCl_2$, $SrBr_2$, в метаноле, выпаривают смесь до точки насыщения р-ра галоидным металлом и кристаллизуют двойную соль тригалоидгидрата I и галоидного металла. В качестве примера приведены двойные соли трихлоргидрата I с $CaCl_2$ и $SrCl_2$ и трибромгидрата I с NaBr. Ю. Вендельштейн

52591 П. Стрептомицин из разновидности *Streptomyces griseus*. **Ходжес.** (Streptomycin from mutated streptomyces griseus. Hodges Arabelle B.) [Merck & Co., Inc.]. Канад. пат. 513748, 14.06.55

Патентуется применение измененного УФ-облучением вида *Streptomyces griseus* для получения повышенных выходов стрептомицина, путем выращивания указанной культуры в водн. питательной среде глубинным способом в аэробных условиях. Ю. Вендельштейн

52592 П. Терапевтические агенты (Therapeutic agents) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Англ. пат. 724863, 23.02.55

Стрептомицинизоникотинилгидразон (I) и его соли получают взаимодействием изоникотинилгидразида (взятого в избытке) с солью стрептомицина при т-ре выше и ниже 50°, напр. при 0—10° или при т-ре кипения в водн. среде; получаемый продукт осаждают р-рителем, в котором он слабо растворим, напр. метанолом, предпочтительно после концентрирования водн. р-ра, или водн. р-р, после предварительного концентрирования или без такового, подвергают азеотропной перегонке, напр. с C_6H_6; р-цию можно проводить в органич. среде, являющейся р-рителем для соли стрептомицина, напр. в этиленгликоле при 0—100°. В примерах описаны различные пути получения сульфата I из сульфата стрептомицина и изоникотинилгидразида. Ю. Вендельштейн

52593 П. Способ экстракции ауреомицина из культуральных жидкостей. **Прёд'Омм** (Sätt att extrahera aureomycin ur odlingslösningar. Preud'-Homme J. C. J.) [Soc. des Usines Chimiques Rhône-Poulenc]. Швед. пат. 147050, 21.09.54

Культуральные жидкости *Streptomices Aureofaciens* фильтруют при pH 1,5, фильтрат подщелачивают, осадок экстрагируют подкисленным изопропиловым спиртом. К экстракту прибавляют NaCl для отделения воды и примесей, затем концентрируют экстракт и кристаллизуют ауреомицин в присутствии этиленгликоля. Б. Фабричный

52594 П. Препараты окситетрациклина — виомицина. **Инглиш** (Oxytetracyline-viomycin antibiotic compositions. English Arthur R.) [Chas. Pfizer & Co., Inc.]. Канад. пат. 513775, 14.06.55

Патентуемые препараты состоят из 50—90 вес. ч. сульфата виомицина и 50—10 вес. ч. хлоргидрата окситетрациклина. Ю. Вендельштейн

52595 П. Фосфит хлорамфеникола и способ его получения (Chloramphenicol phosphite and process for the manufacture thereof) [Allen & Hanbury Ltd]. Англ. пат. 734776, 10.08.55

Патентуется циклич. фосфит-I (хлорамфеникол-I) и способ его получения обработкой I трехгалоидным P, предпочтительно в присутствии безводн. р-рителя, и последующим гидролизом полученного продукта. В примерах описано применение PCl_3 в метилен- или этилендихлориде и PBr_3 в этилендихлориде; во всех случаях

гидролиз осуществляют с помощью влажного эфира. Свойства фосфита I как антибиотика аналогичны с I.
Ю. Вендельштейн

52596 П. Способ получения 1-фенил-2-дигалоидацетамидопропандиолов-1,3 и их производных, замещенных в фенильном остатке. (Procédé de préparation de 1-phényl-2-dihalogénacétamino-1,3-propanodiols et de leurs dérivés substitués dans le reste phényl) [Gyogyszeripari Kutato Intezet, Chinoin Gyogyszer es Vegyeszeti Termekek Gyara r. t. (Dr. Kereszty es Dr. Wolf)]. Франц. пат. 1043453, 9.11.53 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5373 (нем.)]

Аминоспирты общей ф-лы $C_6H_4(R) — CH(OH)CH(NH_2)-CH_2OH$ (R — H, NO_2 или группа, превращаемая в NO_2, алкил, циклоалкил или ароматич. остаток) одновременно или последовательно вводят в р-цию с тригалоидацетальдегидом, напр. хлоралем или трибромацетальдегидом, и с щел. или щел.-зем. цианидом или с HCN в присутствии в-в, нейтрализующих к-ту. Пример: 2,12 *г* *dl-трео* 1-(*п*-нитрофенил)-2-аминопропандиола-1,3 суспендируют в 20 *мл* воды, прибавляют при 10° 1 *мл* хлораля и 0.6 *г* NaCN и нагревают смесь 10 мин. при 55°, причем образуется *dl-трео*-1-(*п*-нитрофенил)-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3, т. пл. 152—153°. Указаны также *l-трео*-1-(*п*-нитрофенил)-2-дихлорацетамидопропандиол-1,3 (хлорамфеникол), т. пл. 150—151°, обладающий свойствами антибиотика.
Ю. Вендельштейн

52597 П. Способ получения жидких заменителей крови (Verfahren zur Herstellung von Blutersatzflussigkeiten) [Hausmann A.-G. Schweiz. Medizinal- & Sanitätsgeschäft St. Gallen]. Швейц. пат. 295533, 1.03.54 [Chem. Abstrs, 1955, 49, 21, 15183 (англ.)]

Карбоксиметилцеллюлозу (I) превращают в соль, которую затем растворяют и с помощью CO_2 устанавливают pH р-ра в соответствии с pH крови. Стерилизованный р-р устойчив. Конц-ию I подбирают так, чтобы вязкость р-ра соответствовала таковой кровяной плазмы. I полностью распадается в организме без образования каких-либо вредных отложений. Соли I можно растворять в р-ре Рингера, р-ре NaCl, р-ре Тирода, р-рах углеводов, аминокислот, щелочей, в эмульсиях жиров, витаминах (особенно рутине) Напр., 3,5 ч. I смешивают с 50 ч. р-ра Тирода, смесь превращают в р-р с помощью смеси 9,46 ч. 2 н. NaOH, 0,57 ч. 2 н. KOH, 15 ч. 0,05 н. известковой воды, 0,1 ч. 2 н. $MgCl_2$ и добавляют водой до 100 ч., после чего пропускают CO_2 до насыщения р-ра, разливают в ампулы или склянки и стерилизуют.
Ю. Вендельштейн

52598 П. Способ получения препарата калликреина с пролонгированным действием. Шульц (Verfahren zur Herstellung eines protrahiert wirksamen Kallikrein — Präparates. Schultz Fritz) [Farbenfabriken Bayer A.-G.] Пат. ФРГ 941685, 19.04.56

Способ состоит в смешении водн. р-ра калликреина (I) с водн. р-ром поливинилпирролидона (I.). Последний обладает способностью адсорбировать I. Препараты I, будучи введены в организм, сохраняют терапевтич. действие в течение 36—48 час. К стерилизованному р-ру 50 *г* II в 500 *мл* дистилл. воды (К по Фикентгеру 90) прибавляют через стерильный фильтр 500 *мл* водн. р-ра, содержащего 100000 ед. I и 90 *г* сахара, хорошо перемешивают, разливают по 1,5 *мл* в ампулы емк. 5 *мл* и высушивают вымораживанием при —40°. При растворении сухого содержимого ампулы в 1,5 *мл* дистилл. воды получают прозрачный р-р, содержащий 150 ед. I. К стерилизованному р-ру II в 500 *мл* воды (К по Фикентгеру 30) прибавляют через стерильный фильтр 500 *мл* водн. р-ра, содержащего 5000 единиц I и 8,5 *г* NaCl. хорошо перемешивают и разливают в ампулы. В 1 *мл* содержится 5 ед. I.
А. Травин

52599 П. Вещества, препятствующие свертыванию крови (Blutgerinnungshemmende Mittel) [Joh. A. Benckiser G. m. b. H. Chemische Fabrik]. Австр. пат. 178531, 25.05.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 23, 5374 (нем.)]

Для предотвращения свертывания крови применяют смеси растворимых в воде солей полимерных фосфорных к-т и щел. солей H_3PO_4. Смеси можно также применять совместно с другими в-вами аналогичного действия, напр. с Na-солью нитрилотриуксусной к-ты или с Na-солями серных эфиров целлюлозы или декстрина. Напр., для предотвращения свертывания 10 *л* бычьей крови достаточно р-ра 7,5 *г* $Na_5P_3O_{10}$ и 2,5 *г* NaH_2PO_4 в 100 *мл* воды.
Ю. Вендельштейн

52600 П. Противозачаточные составы. Тауб (Contraceptive compositions. Taub Abraham) [Julius Schmid, Inc.]. Канад. пат. 513335, 31.05.55

Предложен улучшенный спермицидный желированный состав, действующий в течение относительно короткого промежутка времени и не раздражающий нежные слизистые оболочки при соприкосновении с ними, содержащий спермицидный агент общей ф-лы $CH_2(OR')(CH_2OCH_2)_nCH_2OR''$, ($n \geqslant 2$, R' и R" — ацилы жирной к-ты, содержащей не менее 6 атомов C, в частности монолаурат додекаэтиленгликоля, моноолеат гексаоксиэтиленгликоля или моностеарат нонаоксиэтиленгликоля), диспергируемый в воде загуститель, играющий роль связывающего в-ва в составе, смачивающий, пластифицирующий агент и буфер, обеспечивающий щел. pH состава. Состав предназначен для применения в водн. носителе.
Ю. Вендельштейн

52601 П. Способ получения мази для лечения ожогов на основе *Calendula*. Бильд (Verfahren zur Herstellung einer Calendulasalbe zur Behandlung von Verbrennungen. Bild Josef). Австр. пат. 181690, 12.04.55 [Chem. Abstrs, 1955, 49, № 11, 7816 (англ.)]

Цветы *Calendula officinalis* экстрагируют органич. р-рителем, предпочтительно спиртом, экстракт выпаривают досуха, сухой смолистый остаток тщательно перемешивают до получения однородного продукта с расплавленным неводн. основанием мази, напр. вазелином. По желанию, можно добавлять порошкообразную или коллоидную S и пластификаторы. Пример состава мази (в *г*): свежих цветов *Calendula* 60, вазелина 1000, перуанского бальзама 8, порошка S 6 и ментола 4.
Ю. Вендельштейн

52602 П. Зубные цементы. Липкинд, Рогов (Dental cements. Lipkind Henry, Rogoff Sidney). Пат. США 2729569, 3.01.56

Патентуется введение в цементы, предназначенные для пломбирования зубов, 0,05—5,0 вес. % от состава (напр., 2 вес.%) соли щел. металла и алкилсиликоновой к-ты, алкил которой содержит 1—6 атомов C, при отношении щел. металла к силикону от 2 : 1 до 1 : 1, напр. 2 вес.% метилсиликоната Na (I). В примерах описано испытание образцов пломб, полученных на основе окислов Zn, Mg, Bi, Si, Al и H_3PO_4 с добавлением и без добавления I. Пробы застывших через 24 часа пломб, не содержащие I, окрашиваются в 1%-ной HCl через 1 мин., разрыхляются через 2 мин. и распадаются через 40 мин., пробы содержащие 2—3% I не окрашиваются через 15 мин. и приобретают едва заметную окраску и шероховатость через 40 мин.
Ю. Вендельштейн

52603 П. Вата из целлюлозы (Cellulose wadding.) [Papeteries de la Robertsau]. Англ. пат. 736195, 07.09.55

Патентуется способ изготовления хирургич. материала из целлюлозы (I), заключающийся в том, что к I прибавляют хлорофилл (II), который фиксируют прибавлением растворимой соли поливалентного металла (сульфат Al (IV), квасцы, соли Ba). Фиксацию улучшают добавлением крахмала (III). Напр., отбеленную

сосновую сульфитную целлюлозу измельчают в воде, вносят II и III. размешивают, прибавляют IV и из полученной таким образом массы вырабатывают полотенца, перевязочный материал, детские салфетки и т. п. А. Травин

См. также: Общие вопросы: применение побочных продуктов ядерного реактора в фарм. пром-сти 51737; методы анализа 51652; противораковые в-ва 16474Бх, 16475Бх; растит. сырье 16608Бх, 16617Бх, 16618Бх. Органич. лекарств. в-ва 51211—51214, 51223, 51227, 51243, 51244, 51265—51267, 51276, 51280, 51283, 51290, 51295, 51298, 51307, 51312. Алкалоиды 51218, 51393, 51397, 51398, 51404, 51406, 51651. Глюкозиды 51386, 51406, 51655. Гормоны 51373—51375, 51379, 51383, 51384; 16386Бх. Антибиотики 51409, 51411, 51643. Переработка природных продуктов 51463

ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Редактор *В. С. Чельцов*

52604. **Изучение непрерывного процесса изготовления фотографической эмульсии. II. Средняя продолжительность созревания. Кикути, Огава, Накано, Осима, Арига** (寫 乳劑の連續的製造工程に關する研究. 第 2 報. 平均熟成時間について. 菊池眞一, 小川一, 中野義信, 大島幹義, 有賀研一), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr.Chem. Sec., 1953, 56, № 2, 64—66 (японск.)
Приведен математич. анализ стадии хим. созревания фотографич. эмульсии (Э) при изготовлении ее непрерывным процессом. Изготовленная Э состоит из смеси Э с разными стадиями созревания. Средняя продолжительность созревания определяется как $\int t dv / \int dv$, где t — время созревания объема эмульсии dv. Выводится соотношение между продолжительностью созревания Э, изготовленной непрерывным процессом, и продолжительностью созревания Э, изготовленной обычным процессом. Эксперим. проверка соотношения показала, что оно выполняется для низкочувствительной Э и, сверх установленного предела, для Э высокочувствительных. Т. Ткаченко

52605. **Роль поверхностного натяжения при поливе эмульсии. Цанки** (Uloga napetosti površine kod emulzioniranja. Canki Krešimir), Kemija u industriji, 1956, 5, № 12, F-55-F-58 (сербо-хорв.; рез. нем.)
Рассматривается значение поверхностного натяжения при нанесении слоя эмульсии на пленку, пластинки и бумагу. Для предупреждения дефектов слоя рекомендуется применение в-в, уменьшающих поверхностное натяжение эмульсии. Приводятся методика применения и результаты испытаний влияния сапонина, хостапала C и CV, хостапона AP и T. Эти в-ва уменьшают поверхностное натяжение эмульсии и в малых конц-иях действуют благоприятно при поливе эмульсии на фотобумагу. Слишком большие конц-ии оказывают отрицательное влияние. К. Мархилевич

52606. **Обнаружение малых концентраций органических красителей фотографированием инфракрасной люминесценции. Лазарев Д. Н., Эрастов Д. П.** В сб.: Люминесцентный анализ. Минск, АН БССР, 1956, 8—15; Дискус., 15
Излагается метод фотографирования ИК-люминесценции некоторых адсорбированных органич. красителей, заключающийся в освещении объекта с исследуемой выкраской видимыми лучами и съемке его с применением соответствующих светофильтров на фотографич. слой, чувствительный лишь к ИК-излучению. Чувствительность обнаружения окраски этим методом равна $2 \cdot 10^{-7}$ *г/см*³. Способ может применяться в технике реставрации текстов, написанных чернилами из анилиновых красителей и ослабленных вследствие выцветания или подчисток, а также в приложениях люминесцентного метода анализа и сортировки в некоторых областях народного х-ва. Т. Ткаченко

52607. **Унификация проявителей для черно-белых кинопозитивов. Блюмберг И. Б., Иванова В. Г., Матисон Ф. С., Новацкая Т. А., Почивалов Н. С.**, Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, 1956, вып. 4, 170—175
Несмотря на использование одного и того же кинопозитивного проявителя (П) и пополнителя, отличающегося от основного проявителя отсутствием бромида калия, состав П в машинах на различных предприятиях неодинаков. Различие объясняется тем, что состав П в машине зависит от скорости подачи пополнителя, от типа проявляемой пленки (кол-ва восстанавливаемого Ag) и от степени аэрации П. На двух предприятиях состав П в машине был следующий (конц-ия в *г/л*): метола соответственно 1,6 и 1,0; гидрохинона 4,5 и 1,9; моносульфонатов гидрохинона 3,1 и 6,5; сульфита натрия кристаллич. 35,0 и 29,3; соды безводн. 20,0 и 20,0; бромистого натрия 4,0 и 2,8. Кол-во пополнителя в *л* на 1000 *м* кинопленки 9,5 и 8,5. Кол-во Ag в *г* на 1000 *м* кинопленки 40,0 и 25,0; кол-во окисленного гидрохинона (в %) — очень малое и 80. При анализе результатов установлено, что значительная доля Ag проявлена моносульфонатами метола и гидрохинона. Поставлены опыты по разработке унифицированного П, для чего исследовалась зависимость скорости проявления от конц-ии компонентов П. В связи с тем, что на отдельных предприятиях применяют машины с различной производительностью, разработаны и предложены два П для продолжительности проявления 2 мин. 15 сек. и 4 мин. 30 сек. Состав П: метола соответственно 1,6 и 0,8 *г*; гидрохинона 4,0 и 2,5 *г*; сульфопроизводных 3,1 *г* и 3,1 *г*; сульфита кристаллич. 35,0±2,0 *г* и 35,0±2,0 *г*; соды безводн. 20,0 и 20,0 *г*; бромистого натрия 4,0±0,2 и 4,0±0,2 *г*. К. Мархилевич

52608. **О фиксировании ядерных эмульсий кислыми фиксажами. Самойлович Д. М., Баринова Е. С.** Приборы и техн. эксперимента, 1956, № 3, 46—49
Изучалось влияние различных условий фиксирования на качество следов частиц, регистрируемых на ядерных толстослойных пластинках (Р — НИКФИ). Показано, что при фиксировании слоев в кислых фиксажах происходит растворение зерен металлич. Ag, в результате чего размеры их уменьшаются. Это растворение тем сильнее, чем ниже pH фиксажа, а также чем длительнее продолжительность фиксирования, и может привести к полному разрушению следов. В результате уменьшения размеров зерен увеличивается расстояние между ними, что приводит к кажущемуся увеличению «дискриминационной» способности эмульсии. Применение кислых фиксажей для фиксирования и осветления толстых эмульсионных слоев приводит к снижению точности измерений и не может быть рекомендовано. Т. Ткаченко

52609. **Длительность производственного цикла массовой печати фильмокопий и пути ее сокращения. Петровский В. В.**, Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, 1956, вып. 4, 218—226
Длительность производственного цикла массовой печати (МП) фильмокопий (ФК) определяется временем превращения сырья, т. е. позитивной пленки в готовую продукцию — ФК. Эта длительность складывается из длительности производственных операций — технологич. и нетехнологич. (контроль, транспортировка) и длительности перерывов. При анализе цикла МП Ленинградской копировальной ф-ки с различными по быстроходности сочетаниями копировальных аппара-

тов и проявочных машин выяснилось, что больше половины времени (64—66%) составляет пролеживание роликов вследствие разрывов между операциями; технологич. операции составляют ~30% и нетехнологич.— ~5%. Из мероприятий по сокращению длительности производственного цикла указаны: 1) снижение трудоемкости операций МП, 2) сокращение времени нетехнологич. операций и 3) сокращение или уменьшение перерывов посредством улучшения организации произ-ва. Анализ длительности перерывов при обследовании цикла МП цветных ФК показал, что из общей длительности перерывов 48,5% обусловливается организационно-технич. причинами; технически неизбежные перерывы составляют 51,5%. МП должна быть поточно-массовым произ-вом, одним из принципов которого является организация непрерывности процесса, при которой ролики, по окончании данной операции, должны передаваться на следующую операцию без задержки. Ввиду невозможности разбить процесс произ-ва ФК на операции, равные или кратные по времени, необходимо создание межлинейных оборотных заделов между копировальным и проявочным и между проявочным и просмотровым отделениями; оборотные заделы позволяют синхронизировать отдельные операции. Предполагаемые мероприятия позволяют сократить длительность цикла МП на 40—50%. К. Мархилевич

52610. Современная фотографическая химия. Кикути (最近の寫眞化學. 菊池眞一), 自然, Сидзэн, 1956, 11, № 11, 10—18 (японск.)

52611. Сравнительное исследование микро- и макрозернистости фотографических почернений. Левенберг Т. М., Маркелова А. А., Кулешова В. М., Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, 1956, вып. 4, 179—188

Цель работы — выяснение связи между микрозернистостью, определяемой размерами и формою серебряных зерен проявленного изображения, и макрозернистостью, характеризуемой колебаниями оптич. плотности малых участков изображения. Исследовалась зависимость средней площади проекции проявленных зерен (x), а также фактора макрозернистости от экспозиции при постоянной γ и от γ при постоянной экспозиции. Исследование проводили на пластинках панхром и пленке панхром-10. Применяли обычную сенситометрич. методику, а также общепринятую методику построения кривых распределения зерен по размерам, причем при определении размеров зерен окончательное увеличение на отпечатках было равно 5000. Фактор зернистости определяли проекционным гранулометром. При испытаниях пластинок и пленок применяли проявитель Чибисова. Установлено, что 1) форма кривых распределения по размерам для проявленных зерен аналогична форме кривой для эмульсионных (непроявленных) зерен, но первые кривые более растянуты, т. е. имеют бо́льшую дисперсию; 2) средний размер серебряных зерен при средних условиях экспонирования примерно вдвое больше среднего размера эмульсионных кристаллов. При постоянной γ средний размер проявленных зерен убывает с увеличением экспозиции, а при постоянной экспозиции не меняется с изменением γ. Фактор зернистости возрастает как с увеличением экспозиции, так и с увеличением γ. Делается вывод, что для почернений одного и того же фотографич. материала макро- и микрозернистость являются независимыми. Фактором, определяющим микрозернистость, является, вероятно, распределение зерен, а не их размеры. К. Мархилевич

52612. Исследование одной из причин градационных искажений при цветной печати на многослойных пленках. Купчинская В. П., Тр. Ленингр. ин-та киноинженеров, 1956, вып. 4, 189—191

Исследовалась зависимость градационных искажений при цветной печати на многослойной позитивной пленке от плотности применяемых корректирующих светофильтров. Установлено, что по мере увеличения оптич. плотности светофильтров с светопоглощением в области эффективной спектральной чувствительности данного слоя коэфф. контрастности этого слоя понижается. Зависимость эта носит линейный характер, но для различных образцов пленки выражена в неодинаковой степени. Т. Ткаченко

52613. Матерналы оборудования для химических процессов, применяемых в цветной фотографии. Тернер (Materials of construction for color processing equipment. Turner John R.), Photogr. Sci. and Techn., 1956, 3, № 4, 137—144 (англ.)

Рассматриваются требования к материалам для конструирования аппаратов в отношении их стоимости, влияния на фотографич. р-ры и влияния р-ров на материалы. Подверженность нержавеющей стали (НРС) коррозии зависит от изготовления — применения пассивации и др. Корродирующее действие на НРС оказывают отбеливающие р-ры с феррицианидом и бихроматом. Медленное действие обрабатывающих р-ров на пластич. материалы (ПМ) иногда не обнаруживается при обычных испытаниях в течение нескольких дней или недель. Некоторые ПМ склонны поглощать проявитель, а также окрашиваться под действием р-ров, причем становятся непрозрачными; могут также размягчаться при повышенной т-ре. Одни из них быстро, другие медленно поглощают влагу, что необходимо учитывать при установлении размеров деталей. Фотографич. р-ры могут загрязняться от соприкосновения с различными материалами. В р-ры могут переходить фотографически активные в-ва — соединения Cu и Sn из металлич. частей оборудования, сера из каучуковых деталей, некоторые органич. соединения из ПМ. Наряду с применением НРС и использованием ряда других материалов получили широкое применение ПМ в связи с простотой изготовления из них частей оборудования и хорошими физ. и хим. свойствами. Напр., изготавливаются бачки для р-ров из полиэтилена, различные детали проявочных машин из непластифицированного поливинилхлорида и др. Широко применяемые проявочные машины Дебри, Арри, Хаустон построены главным образом из ПМ. Приводится список различного оборудования (баки, ролики, валы, подшипники, рамы, трубопроводы) и рекомендуемых для них материалов. К. Мархилевич

52614 С. Фотографические бумаги для регистрирующих аппаратов (Photographische Papiere für registrierende Apparate. Rollenmaße) Стандарт ФРГ, DIN 4516, 1956

В стандарте приведены размеры рулонных фотографич. бумаг — ширина, длина и допустимые отклонения, а также величина диаметров рулонов. К. Мархилевич

52615 П. Фотографические пленки с подслоем. Суинделс (Photographische Filme mit Haftschicht. Swindells Frank Evans) [E. J. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. ФРГ 942313, 3.05.56

Патентуется фотографич. материал, на подложку (I) которого, по крайней мере, с одной стороны нанесен подслой (П) из 3-компонентного смешанного полимеризата (II), содержащего от 35 до 94 (предпочтительно, 60—94) вес.% (в расчете на мономеры) винилиденхлорида, от 3,5 до 40 (предпочтительно 5—35) вес.% сложного эфира (III) акриловой к-ты и от 0,5 до 25 (предпочтительно 1—5) вес.% итаконовой к-ты. На подслой наносят водопроницаемые колл., в частности, галоидосеребряные эмульсионные слои. Предлагаемый П дает хорошее сцепление с различными I, обеспечивает прочное удерживание колл. слоев и, являясь гидрофобным,

не вызывает изменения размеров фотографич. материала при хранении и обработке. Описано нанесение II на I из эфиров целлюлозы и карбоновых к-т (в частности, ацетата и триацетата целлюлозы), нитроцеллюлозы, бумаги, различных высокополимеров и особо из высокополимерного сложного эфира этиленгликоля и терефталевой к-ты с т. пл. >200°. II может быть получен различными путями, причем подходящими III являются алкильные эфиры акриловой или метакриловой к-т с 1—18 атомами С в алкильной группе, акрил- и метакрилнитрил или винилхлорид. Особо существенно применение лишь итаконовой к-ты; другие подобные к-ты дают неудовлетворительные результаты. П р и м е р: II получают смешением в реакторе 85 *г* винилиденхлорида, 15 *г* метилового эфира акриловой к-ты, 2 *г* итаконовой к-ты, 100 *мл* воды, 0,33 *г* $(NH_4)_2S_2O_8$, 0,17 *г* $Na_2S_2O_5$ и 2 *г* Na-додецилсульфата (смесь Na-*н*-алкилсульфатов с 8—16 атомами С). Смесь нагревают до 34° и перемешивают до полного потребления винилиденхлорида (50—60 мин.), после чего добавляют 1 *г* продукта конденсации Na-β-нафталинсульфоната и формальдегида, охлаждают и фильтруют. Через полученную смесь в-в протягивают пленку из смешанного полимеризата этиленгликоля и терефталевой к-ты (с т. пл. >200°), дают стечь каплям, высушивают на воздухе и выдерживают для затвердения в течение 10 мин. при 100°. Такой подслой обеспечивает хорошую прочность сцепления желатиновых и галоидосеребряных эмульсионных слоев с подложкой. С. Бонгард

52616 П. Метод приготовления фотографических материалов. Н о к с, Т в а р д о к у с, Д е й в и с (Method of preparing photographic products. K n o x W i l l i a m J., Jr, T w a r d o k u s E d w a r d F., D a v i s G o r d o n D.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739891, 27.03.56

Предлагается усовершенствованный способ нанесения эмульсии на пленку или бумагу для получения тонких слоев при достаточной скорости полива и без дефектов слоя. Известно применение поверхностно-активных в-в, в частности сапонина, недостаток которого заключается в неоднородности свойств различных партий, а также в возможности вуалирования и понижения светочувствительности. Предлагается применение в-в общей ф-лы $(R'){CO} — N(R^2) — CH_2— CH_2—SO_2Na$, где R′— алифатич. остаток с 11—18 атомами С, R^2— алифатич. остаток с 1—4 атомами С, фенил или циклоалкил. В частности, подходящими являются олеилметилтаурин, миристоилметилтаурин, стеароилметилтаурин. При введении этих в-в в эмульсию можно на один эмульсионный слой наносить второй слой после студенения первого слоя, не дожидаясь его высыхания. Производные таурина прибавляют к жидкой фотографич. эмульсии или водн. р-ру желатины в кол-ве 0,0055—0,5% (предпочтительно 0,0055—0,22%) по отношению к весу водн. р-ра желатины. П р и м е р 1. К позитивной бромойодосеребряной эмульсии, содержащей 6,5% желатины и 0,2 моля галоидного серебра на 1 *кг* эмульсии, прибавляют в виде 2%-ного р-ра 0,89 *г* Na-соли миристоилметилтаурина на каждый моль галоидного серебра; эмульсию наносят на обычную ацетатную основу. П р и м е р 2. К негативной панхроматич. бромойодосеребряной эмульсии, содержащей 6,5% желатины и 0,25 моля галоидного серебра на 1 *кг* эмульсии, прибавляют в виде 2%-ного р-ра 0,22 *г* Na-соли миристилметилтаурина на каждый моль галоидного серебра. К. Мархилевич

52617 П. Фотографический проявитель. У л ь р и х, М е р ш, В а л ь, Д е л ь ф с (Photographischer Entwickler. U l r i c h H a n s, M e r s c h R u d o l f, W a h l O t t m a r, D e l f s D e t l e f) [Agfa A.-G. für Photofabrikation]. Пат. ФРГ 945606, 12.07.56

Патентуется фотографич. проявитель, отличающийся содержанием 1-арил-3-аминопиразолина (I), арильный остаток которого содержит в положении 2 или 4 OH- или NH_2-группу, причем атомы H этих групп могут быть замещены алкильной, окси-, сульфо- или карбоксиалкильной группой. I может являться единственным проявляющим в-вом в проявителе или применяться совместно с другими проявляющими в-вами. Особо указано применение 1-(*n*-оксифенил)-3-аминопиразолина (II). I в комбинации с другими проявляющими в-вами дают очень высокий эффект супераддитивности проявляющего действия. Так, в комбинации с гидрохиноном при введении в проявитель в кол-вах, в 20—50 раз меньших, они дают более высокий эффект увеличения скорости проявления, повышения чувствительность и контраста, чем метол. В таких весьма стабильных проявителях I почти полностью регенерируется. Согласно примерам, гидрохиноновые проявители с II для проявления хлоросеребряных бумаг (0,05 *г* II вместо 1 *г* метола), бромосеребряных бумаг (0,125 *г* II вместо 2,5 *г* метола), фототехнич. пленки (0,17 *г* II вместо 5 *г* метола) более активны, чем метологидрохиноновые. Также указана эффективность замены метола в подобных проявителях 1-(*n*-метиламинофенил)- или 1-(*n*-этиламинофенил)-3-аминопиразолином (0,125 *г* и 0,132 *г* вместо 2,5 *г* метола соответственно); в рентгеновском проявителе 1-(*n*-аминофенил)- или 1-(*n*-амино-*м*-метилфенил)-3-аминопиразолином (0,09 *г* и 0,095 *г* вместо 3,5 *г* соответственно). I получают при восстановлении в кислотной среде (напр., Zn-пылью) β-N-арил-N-нитрозоаминопропионитрила (III), содержащего в арильном остатке соответствующие заместители. III легко получают нитрозированием β ариламинопропионитрилов, которые, в свою очередь, получают при взаимодействии ароматич. аминов с акрилонитрилом. С. Бонгард

52618 П. Способ проклеивания фотографических бумаг и получающийся материал. Г р и г с, Х е р д (Method of sizing photographic paper and resultant product. G r i g g s W i l l i a m H., H e a r d W a r r e n T.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2739062, 20.03.56

Патентуется способ изготовления бумаги с улучшенным желатиновым покрытием, применимой в качестве подложки для фотографич. материалов. Способ отличается тем, что желатиновое покрытие содержит от 10 до 50 вес.% (предпочтительно 20—35%) полимерного продукта (I), включающего повторяющиеся мономеры строения $[—CHC_6H_5— CH_2— CHCONH_2— CHCOO^-(NH_4)^+]_x$. I получают при р-ции стирола с малеиновым ангидридом с последующей р-цией продукта с NH_3, вводят в р-р желатины при pH <5 и получающуюся массу наносят на бумагу, которую, по крайней мере частично, высушивают. Если I вводят в кол-ве 40—50% от веса желатины, то поддерживают pH <3.5 добавлением к-ты. Патентуемая подложка не оказывает вредного влияния на фотографич. слои, включающие проявляющие в-ва, компоненты цветного проявления и т. п., что имеет место при нанесении слоев желатины, задубленной альдегидами, в частности, формальдегидом. П р и м е р: 42 ч. желатины подвергают в течение часа набуханию в 200 ч. холодной воды и растворяют при нагревании до ~40° и добавлении 745 ч. горячей воды. В р-р вводят 125 вес. ч. 10%-ного водн. р-ра I и поддерживают pH между 4,5 и 5. Р-р желатины и I наносят на бумагу и высушивают. Степень нерастворимости получаемого слоя вполне соответствует желатиновым слоям, задубленным соединениями Cr^{3+} и формальдегидом. С. Бонгард

52619 П. Стабилизация эмульсий, сенсибилизированных полимерами окисей алкиленов. К а р р о л л

(Stabilization of emulsions sensitized with alkylene oxide polymers. Carroll Burt H.) [Eastman Kodak Co.] Пат. США 2728666, 27.12.55

Светочувствительные галоидосеребряные эмульсии, сенсибилизированные полиалкиленгликолями или продуктами конденсации окисей алкиленов, содержащих 2—4 атомов С, с мол. в. ≥300, с гликолями, алифатич. спиртами, к-тами, аминами или продуктами циклич. дегидратации гекситов. Эмульсии содержат также небольшие кол-ва: 1) продукта присоединения Hg-соли к гетероциклич. соединению, в котором гетероциклич. атом N связан с атомами С не менее, чем тремя связями, или к аминозамещ. одноядерному ароматич. соединению (или его галоидгидрату), в котором аминный атом N связан тремя связями с атомами С, или к галоидгидрату алифатич. амина с 3 атомами С; 2) органич. соединения Hg, в котором атом Hg связан неионной Hg — C-связью с циклич. органич. ядром и ионной связью с анионом; 3) простой соли Hg и органич. или неорганич. к-ты. Я. Кантор

52620 П. Фототермографические вещества. Леви (Photothermographic substances. Levy Marilyn [United States of America as represented by the Secretary of the Army]. Пат. США 2739893, 27.03.56

Патентуется светочувствительный материал, проявляемый нагреванием. Материал отличается тем, что содержит в качестве фототермографич. в-ва (в-во, которое, будучи экспонировано светом, разлагается или изменяется при нагревании в соответствии с величиной экспозиции) диспергированную в органич. коллоиде (напр., желатине) Ag-соль тиосемикарбазида или смесь ее с Ag-диамидоксимом янтарной к-ты. Пример: Высушенный Ag-тиосемикарбазид (I) измельчают в агатовой ступке. К 0,5 *г* I при комнатной т-ре добавляют 5 *мл* 3%-ного р-ра желатины (при перемешивании). После того, как I полностью смочен р-ром желатины, добавляют еще 10 *мл* этого р-ра. Эмульсию пропускают через гомогенизатор, слой ее наносят на стеклянную пластинку, высушивают в течение суток и экспонируют. Термич. проявление проводят нагреванием до 60°. Получение I: 0,91 *г* тиосемикарбазида растворяют в 30 *мл* дистилл. воды на водяной бане, охлаждают до 40° и добавляют 10 *мл* 1 н. $AgNO_3$ (примерно, в течение 7 сек.). Отфильтровывают выделяющуюся смолистую часть и фильтрат охлаждают льдом в течение 5 мин. Образующийся осадок отфильтровывают, промывают дистилл. водой и сушат в течение суток в эксикаторе над $CaCl_2$. С. Бонгард

52621 П. Процесс фотографического переноса. Ютци, Яккел (Photographic transfer process. Yutzy Henry C., Yackel Edward C.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2740717, 3.04.56

Способ получения прямого позитивного фотографич. изображения переносом соединений Ag из светочувствительного слоя в слой, не чувствительный к свету, включает: а) съемку объекта на фотографич. эмульсионный слой из задубленного коллоида, содержащий галоидное серебро и проявляющее в-во (ПВ), недиффундирующее в указанном коллоиде; б) обработку эмульсионного слоя щел. р-ром, способствующим проявлению этим ПВ, и приведение влажного светочувствительного слоя, пропитанного указанным щел. р-ром, в тесный контакт с приемным слоем, содержащим р-ритель галоидного серебра и в-во, осаждающее Ag. В качестве коллоида может применяться желатина, щел. р-ра — р-р углекислого натрия, ПВ — 3,4-диоксидифенил, приемного слоя — светочувствительная или нечувствительная бумага, покрытая соединением аммония и аминогуанидинсульфатом. Т. Ткаченко

52622 П. Светочувствительный материал и процессы фотомеханической репродукции (Light-sensitive material and processes for photo-mechanical reproduction) [Kalle & Co., A.-G.]. Англ. пат. 725773, 9.03.55

На подложку (Al или Zn) наносят слой из нерастворимого в воде эфира или сульфонамида нитронафталинсульфокислоты, который может дополнительно содержать заместители (алкил, алкокси, NO_2, OH или COOH) и, в частности, NO_2-группу в нафталиновом ядре. Экспонированные участки имеют повышенную растворимость в разб. щел. р-рах. После экспонирования через позитив и щел. проявления получают позитивное изображение, пригодное в качестве защитного слоя при травлении. Для нанесения слоя применяют р-рители, кипящие между 70 и 130°; р-ры преимущественно содержат также растворимую в щелочи смолу, эфир или амид *о*-диазофенолсульфокислоты и улучшающий наблюдение краситель, который удаляют при проявлении. Пример: На Al-пластинку наносят 1-метил-5-нитронафталин-4-сульфоанилид в смеси гликольмонометилового эфира и диметилформамида, высушивают, экспонируют, натирают р-ром Na_3PO_4, протирают р-ром H_3PO_4 и окрашивают жирной краской для применения в качестве печатной формы. Также применяют: 1-метил-5-нитронафталин-4-сульфон-N-метиланилид (проявление р-ром едкой щелочи); 1-метил-5-нитронафталин-4-сульфомонометиламид; *n*, *n'*-*бис*-(1-метил-5-нитронафталин-4-сульфокислота)-дифениловый эфир (I) совместно с растворимой в щелочи фенолоформальдегидной смолой; *n,n'*-*бис*-(1,8-нитронафталинсульфонамидо)-дифенилметан (II); смесь II с эфиром *бис*-(нафтохинон-(1,2)-диазидо-(2)-5-сульфокислоты) (III) и *бис*-(2-оксинафтил-1)-метаном (IV) в качестве сенсибилизатора; эфир *n*-(нафтохинон (1′,2′)-диазид-(2′)-5′-сульфонамидо) фенол-1-нитронафталин-8-сульфокислоты (V) и др. I (т. пл. 224°) получают перемешиванием 1-метил-5-нитронафталин-4-сульфохлорида с *n,n'*-диоксидифенилом и NaOH в ацетоне, удалением р-рителя и кристаллизацией; II (т. пл. 170°)— нагреванием соответствующего сульфохлорида и диаминодифенилметана с NaOH в ацетоне, удалением р-рителя и промыванием после подкисления; эфир III и IV получают конденсацией этих в-в в присутствии соды в ацетоне; V (т. пл. 220°) получают конденсацией продукта соединения метола и 2-диазо-1-нафтол-5-сульфокислоты с 1,8-нитронафталинсульфохлоридом в щел. диоксане. С. Бонгард

52623 П. Многослойная цветная пленка с полным маскированием. Спранг (Multilayer color film for integral masking. Sprung Joseph A.) [General Aniline & Film Corp.]. Пат. США 2733143, 31.01.56

Патентуется многослойная пленка (МП) с полным маскированием для получения цветного изображения цветным проявлением и обработкой р-ром диазониевой соли (I) для перевода остаточного компонента в азокраситель. Для получения маскирующих изображений требуемой плотности и контраста в слои, где эти изображения должны быть (желтое — в слое с компонентой пурпурного, оранжево-красное — в слое с компонентой голубого красителя), вводят смесь недиффундирующих компонент, одна из которых не содержит заместителя в положении сочетания, вторая — содержит заместитель — SO_3H, Cl или Br. Обе компоненты вступают в р-цию с первичным продуктом окисления проявляющегося в-ва с образованием красителя, но лишь одна из них, не содержащая заместителя, может вступать в р-цию с I, образуя азокраситель для маскирующего изображения. Соотношение компонент в смеси устанавливают опытом. В качестве компонент желтого красителя применяют недиффундирующие производные ацилацетанилида (в частности, бензоилацетанилида), которые вступают в р-цию с I лишь при pH>6, причем при обработке МП применяют р-ры I, забуференные при pH∼5. Пример: Экспонированную МП, содержащую в синечувствительном слое ком-

поненту 3-(*n*-стеароиламинобензоилацетамино)-изофталевую к-ту, в зеленочувствительном — смесь компонент 1-(4′-феноксн-3′-сульфофенил)-3-гептадецилпиразолона (5) и 1-фенил-3-гептадецил-5-пиразолон-4-сульфокислоты, в красночувствительном — смесь компонент 1-окси-2-нафтоил-N-октадециламино-4-сульфокислоты и 1-окси-2-нафтоил-2′-N-метилоктадециламино-5′-сульфоанилида, обрабатывают для получения цветного негатива и после фиксирования еще 2—5 мин. при 20° в р-ре: 1,91 ч. сульфаниловой к-ты (моногидрата) растворяют в 500 ч. тепловой воды, быстро охлаждают до 5°, подкисляют 1,5 ч. конц. HCl и диазотируют р-ром 0,7 ч. $NaNO_2$ в 25 ч. воды; pH р-ра доводят до ~5 добавлением 0,4 ч. $CH_3COONa.3H_2O$. Обработанная МП содержит желтое, пурпурное и голубое изображения из красителей цветного проявления, а также желтое и оранжево-красное маскирующие изображения из азокрасителей в слоях соответственно с пурпурным и голубым изображениями. Описано регулирование контраста и плотности желтого маскирующего изображения при наличии в пленке лишь пиразолоновой компоненты, незамещ. в положении сочетания. В этом случае часть остаточной компоненты перед погружением МП в р-р I блокируют обработкой МП р-ром альдегида, напр., состава: вода 1 *л*, формальдегид (36%) 25 *мл*, $NaHCO_3$ 2 *г*. В зависимости от времени обработки (от 15 сек. до 5 мин.) меняется кол-во компоненты для р-ции с I. С. Бонгард

52624 П. Субтрактивная цветная фотография (Subtractive colour photography) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 728769, 27.04.55

Патентуется способ получения маскированных изображений, отличающийся применением многослойной пленки (МП), содержащей красно-, зелено- и синечувствительный слои. По крайней мере, в двух слоях при цветном проявлении образуются красители цвета, не дополнительного к зоне чувствительности слоя. В синечувствительном слое применяют либо желтоокрашенную компоненту (I), образующую пурпурный краситель, либо оранжевоокрашенную (II), образующую голубой краситель. Если синечувствительный слой содержит I, то II предпочтительно вводить в зеленочувствительный слой, и наоборот. Подходящими I являются 1-(*n*-*трет*-бутилфенокси)-фенил-3-α-(*n*-*трет*-бутилфенокси)-пропиониламино-4-*n*-метоксифенилазопиразолон (5) и -4-*o*-толуолазопиразолон (5) (III); они могут быть смешаны с неокрашенной компонентой, напр. 1-(*n*-*трет*-бутилфенокси)-фенил-3-α-(*n*-*трет*-бутилфенокси)-пропиониламинопиразолоном(5), для достижения требуемой степени коррекции. Из II указаны 4′-(*n*-*трет*-бутилфенокси)-1-окси-4-фенилазо-2-нафтанилид (IV) и 1-окси-4-(2′-метокси-4′-нитрофенилазо)-2-(4″-*втор*-амилфенил)-нафтиламид (красноокрашенная, не применимая в синечувствительном слое); для регулирования степени коррекции II могут быть смешаны, напр. с 1-окси-2-(α-2,4-ди-*трет*-амилфенокси-*н*-бутил)-нафтиламидом или 2-(2′,4′-ди-*трет*-амилфеноксиацетамино)-4,6-дихлоро-5-метилфенолом. Подходящая компонента желтого красителя — N-(4-бензоилацетаминобензолсульфонил)-N-(γ-фенилпропил)-*n*-толуидин (V). МП применима в трехступенном процессе получения цветных кинофильмов: с оригинального негатива получают промежуточный дубльнегатив, с которого печатают цветной позитив. МП применяется либо при съемке, либо для печати дубльнегативов. Указаны возможные комбинации расположения компонент по слоям МП и светофильтров при печати дубльнегатива с трех цветоделенных позитивов. В примере описана пленка, красночувствительный слой которой содержит V, зеленочувствительный — IV, синечувствительный — III. IV и V перед введением в эмульсию диспергируют в диоктилгидрохиноне и дибутилфталате. Эти в-ва вводят и в желатиновые прослойки между слоями. В синечувствительный слой вводят *o*-крезилфосфат, тартрацин и флуоресцеин. Пленку применяют для съемки и проявляют с обращением. С. Бонгард

52625 П. Светочувствительные фотографические материалы и эмульсии для рентгеновских лучей (Light-sensitive photographic elements and emulsions suitable for X-ray exposure) [Kodak, Ltd]. Англ. пат. 738636, 19.10.55

Десенсибилизация при сгибах фотографич. пленки (в особенности рентгеновской пленки), имеющей на обоих сторонах подложки слой галоидосеребряной желатиновой эмульсии, по крайней мере, 10 μ толщиной, уменьшается при введении в эмульсию роданина, 3-алкил- или 3-арилроданина (алкильная или арильная группы могут быть замещены) или алкилен-*бис*-3,3′-роданина, с числом атомов C в алкиленовой группе от 2 до 10. Каждый эмульсионный слой должен быть толще 12 μ. Применяют следующие в-ва: 3-метил-, 3-β-оксиэтил-, 3 *н*-гептил-, 3-карбэтоксиметил-, 3-*н*-лаурил-, 3-этил-, 3-фенил-, 3-*n*-диметиламинофенил-роданин, этилен-*бис*-3,3′-роданин и декаметилен-*бис*-3,3′-роданин. В слои могут вводиться одинаковые или различные соединения. Эмульсионные слои могут быть покрыты желатиновым слоем или слоем другого коллоида, содержащего недиффундирующее светопоглощающее в-во. Противоореольные слои могут помещаться между подложкой и эмульсионным слоем. Степень десенсибилизации пленки при сгибах может определяться сенситометрически. 3-*n*-диметиламинофенилроданин получают кипячением р-ра карбоксиметилтритиокарбоновой к-ты, *n*-аминодиметиланилина и Na_2CO_3 в водн. р-ре, охлаждением и выделением в-ва в виде осадка. И. Соловьева

52626 П. Способ изготовления пластинок для печатных форм. Клинг, Маркерт (Verfahren zum Beschichten von Druckplatten für Kopierzwecke. Kling Walter, Markert Hans) [Böhme Fettchemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 925206, 14.03.55

Патентуется изготовление пластинок для печатных форм нанесением слоя высокополимерных набухающих углеводов с свободными или нейтрализованными карбоксильными группами, напр. Na-солей альгиновой к-ты (2%-ного р-ра) или карбоксиметилцеллюлозы (1%-ного р-ра). Пластинки сенсибилизируют купанием в р-рах $(NH_4)_2Cr_2O_7$ 100 *г* на 1 *л*) или нитрата уранила с винной к-той (150 *г* уранилнитрата и 10 *г* винной к-ты в 1 *л*). Проявление ведут обычными способами, напр. водой или р-ром молочной к-ты. Получаемые таким образом слои могут применяться вместо аналогичных слоев из гуммиарабика. Н. Спасокукоцкий

ДУШИСТЫЕ ВЕЩЕСТВА. ЭФИРНЫЕ МАСЛА. ПАРФЮМЕРИЯ И КОСМЕТИКА

Редактор *В. Н. Белов*

52627. Масло индийского сандалового дерева. Выделение чистого α- и β-санталенов. Гхатгей, Бхаттачария (Indian sandalwood oil. Isolation of pure alpha- and beta-santalenes. Ghatgey B. B., Bhattacharyya S. C.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, 47, № 10, 353—355 (англ.)

Из масла индийского сандалового ререва *Santalum album* L. перегонкой на колонке, а затем над натрием выделены β-санталең, т. кип. 123—124°/6 *мм*, d_4^{30} 0,8906; $n^{25}D$ 1,4937; $[\alpha]D$ 57,06; и α-санталең, т. кип. 116°/6 *мм*; d_4^{30} 0,9030; $n^{24,8}D$ 1,4855; $[\alpha]D + 6,60°$. Г. Молдованская

52628. Использование отходов (смолы) после ректификации мятного масла. Погорелова В. М., Мед. пром-сть СССР, 1954, № 4, 26—28

Разработан метод выделения мятного масла (I) из смолы, полученной при его ректификации путем омыления 20%-ным водн. р-ром едкого кали в течение 8—9 час. и последующей отгонки I с водяным паром. Выход I 75—80%. Путем фракционной разгонки I в вакууме (10 *мм* рт. ст.) установлено, что в его состав входит; *l*-ментол (35—55%), *d*-ментон (10%), α- и β-пинен, цинеол, лимонен, дипентен, уксусный и валериановый эфиры ментола, а в состав смолистого остатка—пальмитиновая и стеариновая кислоты. I из смолы является дополнительным источником получения ментола. М. Стребейко

52629. Стандартизация югославских эфирных масел. Туцаков (Normalizzazione delle essenze jugoslave. Tucakov Yovan, Rev. ital. essenze profumi, piante offic., olü veget., saponi, 1956, 38, № 10, 446—452 (итал.)

Указываются трудности выработки общих стандартов ввиду различия эфирных масел в зависимости от места произрастания растений и различной обработки. Перечислены физ. и хим. константы, необходимые для стандартизации эфирных масел (подробно описан метод определения кислотного числа), условия упаковки, хранения и отбора проб. Е. Смольянинова

52630. Полупроизводственный метод получения дифенилоксида. Сабо (Poluindustrijska proizvodnja difeniloksida. Sabo S.), Kemija u industriji, 1956, 5, № 12, 311—315 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Описано получение дифенилоксида на базе бензола и фенола. Охарактеризованы основные свойства и области применения дифенилоксида, имеющего большое значение в произ-ве душистых в-в, косметич. препаратов и мыл. Л. Шулов

52631. О получении ароматических альдегидов «нитрозным методом» Елисеева В. И., Девицкая Т. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1894—1896

Разработан метод получения анисового альдегида и гелиотропина конденсацией, соответственно, метилового эфира фенола и метиленового эфира пирокатехина с уротропином (I) и нитрозодиметиланилином (II). Найдено, что без предварительного восстановления II и в отсутствие катализаторов ($MnCl_2$, $ZnCl_2$, Al, Cu) выход альдегидов составляет 44% (от веса эфира); в присутствии указанных катализаторов (1,6% от веса эфира) выход 56%. Наибольшие выхода получены при проведении р-ции в солянокислой среде, в сернокислой среде выход падает на 12%. На выход не влияет последовательность прибавления реагентов, так же как и присутствие или отсутствие спирта. Оптимальные условия проведения р-ции: 1 моль эфира фенола, 1,2 моля II, 0,24 моля I, 5-кратное кол-во (от эфира) технич. HCl и 1,6% (от эфира) Al-стружек или $ZnCl_2$ перемешивают 6—8 час. при 40—60°. Последующий гидролиз проводят или отгонкой альдегида с водяным паром или нагреванием при 40—60°, 6 час. с 3-кратным кол-вом воды. Е. Смольянинова

52632. Составление духов. Мюллер (The compounding of perfumes. Müller Pierre), Soap, Perfum. and Cosmetics, 1956, 29, № 8, 915—918 (англ.)

Краткие указания по составлению духов. С. Когэ

52633. Аэрозоли на новом пути. Рес (Aerosol auf neuen Wegen. Raehs W.). Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 21, 616—617 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обзор перспектив произ-ва и применения аэрозолей. Л. Шулов

52634. Расширение применения аэрозолей. Швейсхеймер (Aerosole wachsen in den Himmel. Immer umgreifendere Verwendung von Aerosolpackungen. Schweisheimer W.), Rieschstoffe und Aromen. 1956, 6, № 11, 342, 344—346 (нем.)

Приведены данные о выпуске косметич. препаратов в виде аэрозолей (А) в США и Европе. Описаны принцип применения А, требования к сосудам и вентилям для упаковки А, методика наполнения сосудов. Сообщается о применении в пром-сти А спец. в-в (полизолей), значительно расширивших область применения А; дана характеристика косметич. препаратов, выпускаемых теперь в виде А, благодаря применению полизолей. Л. Шулов

52635. Прогресс в потреблении аэрозолей. Швейсхеймер (Fortschritte der Aerosolbenutzung. Schweisheimer), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 11, 620—622 (нем.)

Обзор достижений и новых работ в области произ-ва аэрозолей. Л. Шулов

52636. Клапаны на распылителях аэрозолей. Кемпбелл (Aerosol valves. Campbell S. Jack), Amer. Perfumer and Arom., 1957, 69, № 1, 78—80 (англ.)

Обзор применяемых клапанов на распылителях аэрозолей и предъявляемые к ним требования в зависимости от состава распыляемых веществ. Е. Смольянинова

52637. Косметические эмульгирующие агенты. Васич (Cosmetic emulsifying agents. Vasic V.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, 47, № 6, 209—216 (англ.)

Дан перечень косметич. эмульгирующих агентов, их торговое название, состав, применение и т. д. Г. Молдованская

52638. Ацетожиры в косметике. Янистин (Die Acetofette in der Kosmetik. Janistyn H.), Parfüm. und Kosmetik, 1956, 37, № 8, 406—407 (нем.; рез. англ., франц.)

Ацетожиры (АЖ) представляют собой эфиры глицерина, у которого одна OH-группа этерифицирована высокомолекулярными насыщ. или ненасыщ. к-тами, и одна или две других — уксусной к-той. АЖ получают ацетилированием моноглицеридов или переэтерификацией триглицеридов в избытке триацетина в присутствии 0,2% метилата натрия (по отношению к жиру) при 80°. В зависимости от характера кислотного радикала АЖ имеют разную консистенцию — жидкую, полутвердую или воскообразную. АЖ не токсичны, безвкусны, пластичны, обладают большой растяжимостью. После установления полной безвредности АЖ их целесообразно применять в различных косметич. препаратах для полной или частичной замены жира. А. Войцеховская

52639. Пантотеновая кислота, ее свойства и действие. Рюмеле (Die Pantothensäure, ihre Eigenschaften und Wirkung. Ruemele T.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, 82, № 23, 689—690 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Пантотеновая к-та (I) применяется в косметич. и лекарственных средствах. I устойчива к свету и т-ре, стабильна в нейтр. р-рах; в горячих к-тах и щелочах активность I падает. Активна только правовращающая форма I ($[\alpha]^{26}D$ 24,3). Соответствующий спирт также активен и особенно легко впитывается кожей. Установлено, что I в случае перхоти, выпадения волос, их ломкости и потери блеска нормализует деятельность сальных желез и способствует росту волос. Применение I дает хорошие результаты при ожогах и инфицированных ранах. А. Войцеховская

52640. Растворимость меланина. Слейс (Solubility of melanins. Sluis K. J. H.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1956, 47, № 8, 288—292 (англ.)

Обзор. Библ. 16 назв. Г. М.

52641. **Косметические средства, содержащие мед.** Бенк (Kosmetische Mittel mit Honig — Zusatz. Benk E.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 22, 657—658 (нем.)

Рекомендуется вводить мед (М) в косметич. средства для рук и бритья, в воду для лица. В медово-глицериновое желе вводят до 10% М, в воду для лица $\geqslant 4\%$. М обладает бактерицидными свойствами и способствует усилению притока крови. Следует применять неочищ. пчелиный М, содержащий ферменты, к-ты и белковые в-ва в натуральной форме. М нецелесообразно вводить в щел. средства (мыла и мыльные кремы), нейтрализующие к-ты, ферменты, ароматич. и белковые в-ва М, уничтожающие его биологич. активность. А. В.

52642. **Успокоительные и косметические препараты для ванн.** Калиш (Bath preparations. Cosmetic tranquilizers. Kalish Joseph), Drug und Cosm. Ind., 1956, **79**, № 1, 36—37, 108 (англ.)

52643. **Защитные препараты от загара.** Хилфер (Suntan preparations. Hilfer Harry), Drug and Cosm. Ind., 1956, **78**, № 4, 462—463, 570—572 (англ.)

52644. **Сернистый селен как средство против выпадения волос.** Матсон (Selenium sulfide as an anti-dandruff agent. Matson Edward J.), J. Soc. Cosmetic Chemists, 1956, **7**, № 5, 459—466 (англ.)

Рекомендуют применять сернистый селен (**I**) как средство укрепления волос. **I** получают сплавлением 1 моля Se и 2 молей S при т-ре 225°. Далее **I** сплавляют с бентонитом в пропорции 1 : 1 при т-ре, выше т-ры его плавления. После охлаждения **I** дробят в тонкий порошок и применяют в виде водн. суспензии. Отмечено, что 0,5%-ная суспензия **I** наиболее эффективна при *Micrococ. aureus* и *albus* и *Pityrosporum ovale*. И. Вольфензон

52645. **Роль эстрогенов в косметике.** Шмидт (Die Rolle der Oestrogene in der Kosmetik. Schmidt Hans Walter), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 16, 471—472 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Отмечается целесообразность применения в косметич. препаратах эстрогенов и синтетич. в-в, обладающих действием гормонов. А. Войцеховская

52646. **Критические замечания к испытаниям средств защиты от солнца.** Маш (Kritisches zur Prüfung von Lichtschutzmitteln. Masch Ludwig-Wilhelm), Parfüm. und Kosmetik, 1956, **37**, № 11, 609—614 (нем.)

Обсуждаются результаты ряда физ. испытаний средств защиты от солнечных лучей с фильтрующим действием. Для характеристики пропускной способности этих средств предложен фактор — «критич. толщина слоя»: толщина слоя препарата, уменьшающая действие лучей на 10%. Л. Шулов

52647. **Определение четвертичных аммониевых соединений в растворах для холодной завивки.** Уокер, Хирш (Der Nachweis quaternärer Ammoniumverbindungen in Kaltwell-Lösungen. Walker G. T., Hirsch F.), Seifen-Ole-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 26, 783—784 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описан простой колориметрич. способ качеств. определения четвертичных аммониевых соединений с поверхностноактивными свойствами в препаратах, содержащих тиогликолят и употребляемых для холодной завивки волос. Способ основан на образовании комплекса голубого цвета, переходящего в присутствии в-ва с активным катионом в неполярный органич. р-ритель. Л. Шулов

52648. **Предпосылки для выпуска аэрозолей в стеклянной упаковке.** Ханс (Voraussetzungen fur den Verkaufsstart eines Glas — Aerosoles. Hans Friedrich H.), Parfum. und Kosmetik, 1956, **37**, № 11, 622, 625—628 (нем.)

Описаны перспективы произ-ва аэрозолей в стеклянной упаковке, обладающей рядом ценных качеств: стойкость к коррозии, разнообразием форм и др. Обсуждаются вопросы, связанные с произ-вом и потреблением аэрозолей. Л. Шулов

52649. **Желатиновые капсюли и их применение в косметике.** Видман (Die Gelatine-Kapsel und ihre Anwendung in der Kosmetik. Widmann Arno), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 15, 422—423 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Рекомендуются для упаковки косметич. препаратов желатиновые капсюли и ампулы. Автоматич. машина Шерера дает возможность формовки и расфасовки до 40 000 ампул в час, с точностью дозировки жидкостей и пастообразной массы до $\pm 1\%$. Желатина физиологически индиферентна. В желатиновые капсюли можно упаковывать животные и растительные масла, фармацевтич. минер. масла, парафиновое масло DAB6 и DAB2, содержащее действующие в-ва, и жидкие неполярные р-рители (трихлорэтилен, четыреххлористый углерод, эфир, углеводороды и силиконы). Водн. и спирт. р-ры следует заменять полиэтиленгликолевыми. Упаковка в ампулах очень удобна и дает возможность дозировки для однократного применения средств от загара, средств, содержащих витамины, гормоны, добавок для ванн, лаков для ногтей и средств для удаления лака. А. Войцеховская

См. также: Синтез *n*-аминокоричной к-ты 51212; β-формилпропионовой к-ты 51241; *n*-ментатриен-(1,5,8 (9)) и пиролиз его в дегидроцимен 51363; эйкарвон 51364. История 50292. Школьные опыты 50349

КАУЧУК НАТУРАЛЬНЫЙ И СИНТЕТИЧЕСКИЙ. РЕЗИНА

Редактор *Д. М. Сандомирский*

52650. **Технический прогресс в резиновой промышленности СССР.** Сагановский и Багневский (Postęp techniczny w przemyśle gumowym w ZSRR. Saganowski H., Bagniewski J.), Przem. chem., 1956, **12**, № 10, 537—540

Отчет о поездке польских специалистов в СССР в 1955 г. В. Ленетов

52651. **Новейшие достижения в резиновой промышленности.** Смитсон (Recent advances in the rubber industry. Smithson J. A.), Pract. Plastics, 1956, **7**, № 11, 14—16, 28—30 (англ.)

Популярная статья. В. Шершнев

52652. **Особые способы получения изделий из латекса методом ионного отложения.** Горком (Besondere Verfahren bei der Herstellung von Latex-Tauchartikeln. Gorkom C. van), Kautschuk-Anwendungen, 1956, **6**, № 2, 25—26 (нем.)

Описано получение метеорологич. баллонов, противогазовых трубок, гуммированных сит. Желатинирующий агент — $CaCl_2$. Для получения баллона применяют полую овальную резиновую форму, усиленную по центральной оси металлич. трубкой. Чтобы вытащить форму (диам. 8 *см*) из шейки баллона (диам. 1 *см*), слегка подсушенный гель раздувают, вводя воздух между формой и гелем до диам. 32 *см*. Раздутый гель вулканизуют горячим воздухом при 100—110°, затем форму в сжатом состоянии извлекают через шейку баллона. Форма для противогазовой трубки имеет продольный сквозной канал, суживающийся внизу до 2 *мм*. Перед погружением ее в р-р $CaCl_2$ нижнее отверстие затыкают бумагой. Гель сушат на форме и вулканизуют при 100—110°. В верхнюю часть формы подают воду под давлением. Вода выталкивает бумагу и движется вверх между формой и изделием, благодаря чему

но соскальзывает с формы. Металлич. сита для просева твердых материалов гуммируют методом ионного отложения, образования пленок в ячейках сит избегают, так подбирая рецептуру латексной смеси, что при промывке водой гель смывается только с ячеек. И. Шмурак

52653. Теория деструкции молекул каучука. Кирияма (ゴム分子の崩壊の理論. 桐山茂), 日本ゴム協會誌 Нихон гому кекайси, J. Soc. Rubber. Ind., 1956, 29, № 10, 894—913 (японск.)

Обзор по деструкции молекул каучука под действием нагревания, окисления, радикалов и механич. воздействия (ультразвук). Библ. 65 назв. Ю. Ермаков

52654. История первых экспериментов по сополимеризации с применением натурального каучука. Ле-Бра (History of the first experiments on copolymerization using natural rubber. Le Bras J.), Rubber J., 1957, 132, № 2, 42 (англ.)

52655. Исследование гелеобразования в различных типах полимеров вистексным методом. Ларчар, Тафт, Дьюк, Муни, Дьенге (A study on vistex gel points in various types of polymers. Larchar T. B., Taft W. K., Duke J., Mooney H. R., Gyenge J. M.), Rubber Age, 1956, 79, № 6, 971—976 (англ.)

Определяли вистексным способом вязкость полимера, отбирая 1 *мл* латекса на различных стадиях полимеризации и растворяя его в 100 *мл* смеси бензол-изопропанол (80 : 20), содержащей 0,01% фенил-β-нафтиламина. Р-р фильтровали, определяли конц-ию с поправкой на некаучуковые в-ва и вязкость в вискозиметре Оствальда. Рассчитывали приведенную логарифмич. вязкость $\lg \eta_{отн}/C$ при $C \to 0$, определенную вистексным методом (ВВ). Точка гелеобразования (ТГ) определяется положением максимума на кривой ВВ — степень полимеризации. Определяли также вязкость бензольных р-ров сухого остатка латексов. Исследовали полимеризацию бутадиена, стирола, и их смесей при 50°, 5°, —17,8°, варьируя соотношение мономеров, эмульгаторов, регуляторов в полимеризационных рецептах, содержащих сахар, с низким содержанием сахара, сульфоксилатных, железопирофосфатных и содержащих аминн. ВВ увеличивается с понижением т-ры полимеризации для одинаковых степеней полимеризации; она выше для сополимеров, чем для гомополимеров при всех т-рах и увеличивается с возрастанием содержания стирола в полимере. ТГ повышается (максимум ВВ сдвигается в сторону увеличения степени полимеризации) при всех т-рах с ростом содержания регулятора, при этом ВВ в ТГ падает быстрее в случае сополимера, чем в случае гомополимера. Тип эмульгатора также влияет на ТГ. В. Кулезнев

52656. Свойства нового вида синтетического каучука СКИ. Субботин С. А., Самолетова В. В., Знаменская А. К., Хим. пром-сть, 1956, № 7, 405—407

Во ВНИИ синтетич. каучука синтезирован полиизопреновый каучук (СКИ), содержащий 90—95% структуры 1—4 и 5—10% структуры 1—2 и 3—4. Подавляющая часть звеньев 1—4 находится в *цис*-форме, а боковые группы образованы главным образом из звеньев 3—4. Озонирование указывает, что звенья 1—4 связаны только в положении «голова к хвосту». По распределению мол. весов СКИ близок к НК. Рентгенографически и по Джоуль-эффекту показано, что СКИ кристаллизуется при растяжении, но медленнее и при большем удлинении, чем НК. Сопротивление разрыву ненаполненных резин из СКИ или НК одинаково, но первые обладают более высоким относительным удлинением и более низкими модулями. СКИ равноценен НК по эластичности на отскок, динамич. модулю упругости, модулю трения, теплообразованию при многократном сжатии или изгибе в ненаполненных смесях, а в сажевых смесях превосходит НК. СКИ уступает НК по сопротивлению раздиру и температуростойкости как в ненаполненных, так и в сажевых смесях. Т-ра стеклования СКИ —68°, вследствие чего он обладает несколько более низким коэф. морозостойкости, чем НК. По теплостойкости СКИ в ненаполненных смесях равноценен НК, а в сажевых превосходит его. Сырые смеси из СКИ обладают меньшей прочностью и клейкостью, чем смеси из НК, ненаполненные смеси из СКИ плохо каландруются и шприцуются. СКИ способен к механич. пластикации и дает меньшую усадку, чем бутадиеновые каучуки. По комплексу свойств СКИ способен заменить НК при изготовлении грузовых шин, а также ряда технич. и бытовых высокоэластичных изделий. Н. Туторский

52657. Новый завод СК в Форт Денлоп. — (New synthetic rubber plant opened at Fort Dunlop.—) Rubber J., 1957, 132, № 1, 6—9; Petroleum, 1957, 20, № 2, 65 (англ.)

Описание полупроизводственной установки для эмульсионной полимеризации бутадиенстирольного каучука производительностью 1500 *т* в год. В. Шершнев

52658. Повышение эластичности бутилкаучука с помощью химической модификации. Липер, Гейбл, Д'Амико, Дун (Improved resilience in butyl rubber through chemical modification. Leeper H. M., Gable C. L., D'Amico J. J., Tung C. C.), Rubber World, 1956, 135, № 3, 413—420, 428 (англ.)

N-Метил-N,4-динитрозоанилин (Elastopar) (I) вводили в бутилкаучук (БК) в закрытом смесителе при 124° вместе с другими ингредиентами в кол-ве до 3,0 ч. на 100,0 ч. БК. Время введения I 2—3 мин. Вулканизаты из модифицированного БК имеют повышенные: модули (в 1,5—2 раза), эластичность, электросопротивление (вследствие лучшего диспергирования наполнителя), улучшенные низкотемпературные и технологич. свойства, пониженную твердость. Величина снижения гистерезиса I прямо пропорциональна конц-ии сажи. Бензотиазолдисульфид увеличивает активность I, а тиурам — уменьшает. Модифицированный БК полностью растворяется в бзл., что указывает на отсутствие эффекта сшивания. I активен в смесях с сажей и мелом, может применяться в виде маточных смесей с полиизобутиленом. В. Кулезнев

52659. Бутилкаучук в покрытиях проводов и кабелей. (Дискуссия по бутилкаучуку) — (Butylkautschuk-Draht-und-Kabelumspritzungen. (Eine Diskussions-Tagung über Butylkautschuk).—), Kautschuk und Gummi, 1956, 9. № 9, WT 231 — WT 232. Diskuss. WT 232 — WT 235 (нем.)

Материалы дискуссии в клубе резинщиков в Род-Айленде (США) Обсуждались вопросы приготовления резиновых смесей из бутилкаучука (БК) при повышенных т-рах, выбора ускорителей вулканизации БК, влияния S на свойства вулканизата деформации и шприцевания изоляционных смесей из БК. П. Эсман

52660. Производство бутилкаучука. Мулен (La fabrication du caoutchouc butyl. Moulin Maurice), Chimie et industrie, 1956, 76, № 4, 746—753 (франц.; рез. англ., исп.)

Обзор получения мономеров, полимеризации и свойств бутилкаучука. Р. Беркович

52661. Неопрены и хайпалон — новейшие достижения. Каттон (Neoprene und Hypalon — die neuesten Entwicklungen. Catton Neil L.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 11, WT280 — WT286, WT288 (нем.)

Обзор. Сравнение физ.-мех. и технологич. свойств неопренов WX, WHV и хайпалона 20. Б. Шерлин

52662. **Получение привитых полимеров при действии ионизирующих излучений.** **Магат, Шапиро, Себбан-Данон** (Preparation of graft polymers by ionizing radiations. Magat M., Chapiro A., Sebban-Danon J.), Rubber J., 1956, **131**, № 26, 890, 906 (англ.)

52663. **Реакции получения привитых полимеров с помощью перекисей.** **Сметс** (Graft reactions by means of peroxides. Smets G.), Rubber J., 1956, **131**, № 26, 889—890 (англ.)

52664. **От смесей каучука со смолами к привитым смолами каучукам. Развитие работ по комбинациям каучуков и смол за последние годы.** **Далеш-Печ** (Von Kautschuk-Harz-Polymerisatgemischen zu Kautschuk Harz-Pfropfpolymerisaten. Entwicklungsarbeiten über die Kombination von Kautschuk und Harz in den letzten Jahren. Dalesch-Paetsch Hildegard), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 12, WT312-WT314, WT316, WT318, WT320 (нем.)

Обзор работ по получению и свойствам смесей НК и СК с полистиролом, полиакрилатами, полиэтиленом, фенолформальдегидными смолами и др.; получение привитых полимеров и проблемы усиления каучука непосредственно в латексе. Библ. 54 назв. В. Кулезнев

52665. **Растекаемость каучука. Часть I. Поверхностные пленки очищенного каучука. Часть II. Влияние окислительных агентов на поверхностные пленки каучука.** **Сиварамакришнан, Рао** (Spreading properties of rubber. Part I. Surface films of purified rubber. Part II. Effect of oxidising agents on spread films of rubber. Sivaramakrishnan N. H., Rao M. R. A.), Trans. and Proc. Instn Rubber Ind., 1956, **32**, № 1, T19 — T26; **32**, № 3, T69 — T76 (англ.)

I. Изучали свойства поверхностных пленок из НК различной степени очистки, полученных на поверхности вода — воздух при помощи весов Лэнгмюра-Адама. Латекс, стабилизованный NH_3, очищали диализом, коагулировали CH_3COOH, коагулюм экстрагировали ацетоном и подвергали 3-кратному фракционному осаждению из смеси бзл. со сп. (32 : 100). Содержание N составляло 0,008%. При обработке других порций латекса щелочью с последующей экстракцией коагулюма ацетоном, или гидролизом протеинов в автоклаве при 190° с последующей экстракцией коагулюма водой и сп. или при обработке трипсином при 37° содержание N составляло соответственно 0,05; 0,15 и 0,14%. Для пленок, полученных из р-ров в бзл. или хлф. зависимость поверхностного давления от величины поверхности пленки линейна при давл.>3 *дин/см*, ниже этого давления пленки обладают сжимаемостью. Разрушение пленок наблюдается при давл. 8—9 *дин/см*. Толщина пленок, полученных из р-ров в бзл. уменьшается с разбавлением р-ра до конц-ии 4 *мг/см³*, а из р-ров в хлф. уменьшается во всем интервале конц-ии. Содержание N незначительно влияет на величину поверхности, толщину и эластичность пленок, это указывает, что протеины, содержащиеся в латексе, при очистке денатурируют и переходят в нерастворимое состояние. Толщина пленок увеличивается с увеличением мол. веса каучука (К) (определенного вискозиметрич.) и в зависимости от р-рителя в ряду: бзл.-толуол-смесь бзл. с ацетоном или сп. Толщина пленок несколько сот А — указывает, что они состоят из агрегатов цепей со значительными силами когезии. К относится к полукристаллич. полимерам, содержащим слабые гидрофильные группы.

II. При окислении пленок из К с содержанием N 0,05%, полученных из толуольных р-ров, на поверхности р-ров $KMnO_4$ различной конц-ии, при постоянном давл. 2 *дин/см*, величина поверхности пленки изменяется во времени по кривой с максимумом, что объясняется распрямлением молекул К в начальной стадии окисления вследствие отталкивания возникающих групп ОН, и высокой гидрофильностью и растворением в водн. фазе при высокой конц-ии групп ОН. Скорость окисления пленок на $KMnO_4$ с увеличением pH уменьшается, а на H_2O_2— увеличивается, что согласуется с уменьшением окислительного потенциала $KMnO_4$ и увеличением потенциала H_2O_2 при увеличении pH. Изменение мол. веса К с 470 000 до 290 000 практически не влияет на скорость окисления. При окислении пленок на 0,005 *M* водн. р-рах Cl_2, Br_2 или J_2 величина поверхности пленки со временем медленно возрастает вследствие увеличения растекаемости К под действием полярных групп и одновременного увеличения гидрофобности К. В случае Br_2 получаются более устойчивые пленки, чем в случае Cl_2, что объясняется действием хлорноватистой к-ты в последнем случае. Малая величина поверхности пленок в случае J_2 объясняется высокой гидрофобностью йодированного К.

И. Туторский

52666. **Сопротивление изоляции из резины и виниловых соединений.** **Тории, Хосии, Иссики** (ゴム及びビニル混和物の絶縁抵抗に關する一考察．鳥居忠一，星井清，一色節也），日本ゴム協會誌，Нихон гому кёкайси, J. Soc. Rubber Ind., 1956, **29**, № 10, 869—873, 941 (японск.; рез. англ.)

Для исследования механизма объемной проводимости пластифицированных поливинилхлоридных смол и наполненных резин, измеряли изменение объемного сопротивления (ОС) в зависимости от содержания пластификатора или наполнителя. ОС смесей, содержащих пластификатор с высоким сопротивлением, может быть не велико. Это объясняется наличием цепочек пластификатора или наполнителя. Образование цепочек зависит от хим. сродства между смолой, пластификатором и наполнителем, а ОС от степени диспергирования. Подобное явление наблюдается также и в случае механич. свойств, оно хорошо объясняется корреляцией, существующей между ОС и модулем или т-рой хрупкости.

А. Лукомская

52667. **Масляные каучуки и их технические свойства. Получение устойчивых эмульсий масел и определение условий их смешения с латексом.** **Калаус А. Е., Рабинерзон М. А., Захарченко П. И., Зайцева А. Б., Файнштейн М. С.**, Хим. пром-сть, 1956, № 8, 449—455

Исследовали влияние эмульгатора, т-ры смешения, конц-ии масла на устойчивость эмульсии автола-18 в воде (Э) и смешение ее с латексами СКС-30 и СКС-30А. Лучшими эмульгаторами для Э являются мыла жирных к-т C_{16}—C_{17}, оптимальная конц-ия масла 30—50% в присутствии стеарата триэтаноламина, т-ра эмульгирования 30—45° Э на стеарате К менее устойчива к действию солей, содержащихся в латексе, и поэтому разрушается при смешении. Э на стеарате триэтаноламина разрушается только при смешении с латексом СКС-30А, что объясняется миграцией на поверхность глобул латекса части эмульгатора. По разработанному непрерывному способу получения масляных каучуков, латекс смешивается при 45—50° с Э, содержащей достаточное для предотвращения разрушения Э кол-во эмульгатора, в течение 8—10 мин. до полного совмещения и затем направляется на коагуляцию.

В. Кулезнев

52668. **Свойства печных саж и влияние на эксплуатационные свойства протекторов покрышек.** **Вестлининг** (Eigenschaften und Leistung von Furnace-Rußen für Reifen-Laufflächen. Westlinning H.), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 11, WT 273 — WT 280 (нем.)

Исследовали влияние различных саж на технологич. свойства резиновых смесей и эксплуатационные свой-

ства протекторов. Печная сажа HAF (I), придающая резинам высокое сопротивление истиранию, имеет наиболее вероятный диаметр частиц порядка 30 *мμ*, а печные сажи SAF (II) и JSAF (III), дающие превосходное сопротивление резин истиранию, несколько < 20 *мμ*, т. е. ближе к канальной саже MPC (IV). При смешении, т-ры смесей выше в случае печных саж, но в случае II близки к т-рам с IV. Чем активнее сажа, тем больше Дефо-твердость смеси с повышением т-ры смешения. Начало подвулканизации по Муни для смесей из НК при 121° с I 14, с II 12 и III 13 мин., а для смесей из СК низкотемпературной полимеризации при 130° с I 21, с II 18 и III 16 мин. Соответственно смеси с II дают меньшую скорость шприцевания, для I и III — скорости близки. Поверхность шприцованных заготовок смесей из СК с печными сажами лучше, чем с канальной. В вулканизатах из НК и СК модуль (300%) снижается, эластичность и сопротивление раздиру повышаются при введении саж в последовательности I, III, II. Испытание на истирание по немецкому стандарту почти не дает разницы в показателях для I и III. Рекомендуется американский метод истирания под углом (Акрон). Подъем т-ры при многократной деформации на сдвиг на флексометре Файерстона выше у резин с III, чем с I. Дорожные испытания протекторов из НК и СК с I и III на Нюрбургском круге показали (при статистич. оценке большого числа результатов) следующие соотношения истирания протекторов после 20 тыс. *км*. Из СК, I : III = 100 : 69, из НК, I : III = = 100 : 72. Микроскопич. исследование поверхностей истирания протекторов показывает, что модель истирания по Шалламаху пригодна для НК, но не для СК. Рекомендуется введение III в протекторы из НК и СК.

А. Лукомская

52669. **Усиление синтетических эластомеров. Слюда как наполнитель в резине из GR-S. Гейтан, Блум, Бабалек** (Reinforcement of synthetic elastomers. Mica fillers in vulcanized GR-S rubber. Gaitan A., Blum G. W., Bobalek E. G.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 2080—2082 (англ.)

В смесях из GR-S слюда (С) является малоактивным наполнителем, вызывая по сравнению с ненаполненными резинами увеличение сопротивления разрыву менее чем втрое и модулей — вдвое. 50 вес. ч. С эквивалентны по эффекту усиления 10 вес. ч сажи. С оказывает пластифицирующее действие, что позволяет получать вулканизаты без мягчителей. Смесь С с сажей легко диспергируется в каучуке без мягчителей. Резины без ZnO, наполненные С, в отличие от других минер. наполнителей, обладают высоким относительным удлинением.

И. Туторский

52670. **Усиление синтетических эластомеров. Влияние сажи на крепление бутилкаучука к латуни (70/30). Линг, Бобалек, Блум** (Reinforcement of synthetic elastomers. Effect of carbon fillers in bonding butyl rubber to 70/30 brass. Ling T. H., Bobalek E. G., Blum G. W.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 2083—2085 (англ.)

Изучалось влияние 4 типов канальных саж (С) и 3 типов печных С (20—60 вес.%) на прочность крепления бутилкаучука к латуни. Между прочностью крепления (*Z*) и увеличением работы разрыва (Δ*A*) за счет наполнения С существует эмпирич. зависимость: $Z = 7{,}963(\Delta A)^{1/2} + 60$. Для увеличения прочности крепления необходимо менять состав сплава и его поверхностную обработку и улучшать физ.-мех. свойства резины. Для всех типов С силы адгезии превышают когезионные силы, т. е. разрыв происходит по резине. В случае канальной С Carbolac 2 при наполнении >20 вес.% происходит отслаивание резины от металла, что объясняется уменьшением сил адгезии вследствие адсорбции S на С или высоким содержанием летучих в этой С, выделение которых при вулканизации разрушает адгезионные пленки.

И. Туторский

52671. **Усиление синтетических эластомеров. Влияние размера частиц и типа наполнителя на прочность. Скиннер, Бобалек, Блум, Линг** (Reinforcement of synthetic elastomers. Influence of particle size and type on tensile behavior. Skinner S. M., Bobalek E. G., Blum G. W., Ling T. H.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 2086—2093. Discuss. 2093—2094 (англ.)

При вулканизации бутилкаучука (БК) (см. пред. реф.) эффективное число цепей, рассчитанное по ур-нию Джемса-Гута, Уолла и Флори линейно увеличивается с увеличением дозировок сажи. Скорость относительного увеличения густоты сетки за счет наполнения максимальна для саж, имеющих средний размер частиц (~30 μ). Прочностные свойства вулканизатов из БК хорошо описываются эмпирич. ур-нием, предложенным ранее (Blanchard, Parkinson, Ind. Eng. Chem., 1952, 44, 799). Вулканизаты GR-S имеют эффективное число цепей в единице объема того же порядка, что и вулканизаты БК (10^{19}—10^{20}), но меньший коэф. жесткости и большее отклонение от теории. В резинах из GR-S, наполненных слюдой, с добавлением ZnO жесткость уменьшается. В резинах из GR-S, наполненных комбинациями сажи со слюдой различного состава, густота сетки увеличивается с увеличением дозировок сажи и уменьшением дозировок слюды и с добавлением ZnO.

И. Туторский

52672. **Пластичная дешевая смесь с повышенной жесткостью и хорошими технологическими свойствами.**—(Mélanges bon marché a dureté élevée et à mise en oeuvre facile.—), Rev. gén. caoutchouc, 1956, 33, № 10, 877 (франц.) 927—928 (англ.); 931—932 (исп.); 934—935 (итал.);

Добавление 40 ч. мягчителя «смола ZW тип 20» в комбинации с сажей в подошвенную смесь на основе регенерата позволяет получать из пластичной смеси жесткий вулканизат.

Р. Беркович

52673. **К вопросу о вулканизации высокоэластических полимеров. Сообщение 9. Вулканизация синтетического каучука тиурамдисульфидом (II). Шеле, Туссен** (Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelascher Polumerisate. 9. Mitt. Die Vulkanisation synthetischer Kautschuke durch Thiuramdisulfide (II). Scheele Walter, Toussaint Horst—Eckart), Kautschuk und Gummi, 1956, 9, № 10, WT243 — WT247 (нем.)

При вулканизации пербунана 2818, содержащего 28% акрилнитрила, 3 вес. ч. тетраэтилурамдисульфида (I) в присутствии 10 вес. ч. активной ZnO при 120—150° предельное кол-во образующегося дитиокарбамата Zn (II) составляет 2/3 от введенного I. Побочные р-ции с нитрильными группами не обнаружены. При 145—150° через 16 час. от начала р-ции наблюдается заметное уменьшение кол-ва образующегося II. Р-ции расхода I и образования II подчиняются ур-нию 1-го порядка, энергии активации равны соответственно 22,1 и 18,2 *ккал/моль*, что совпадает с соответствующими значениями для НК и несколько ниже значений для Буна-S. Константы скорости расхода I в 4—5 раз превышают соответствующие константы скорости образования II. Введение 33,3 мол.% II (на введенный I) не влияет на кинетику вулканизации при 135° и на предельное кол-во образующегося II. Сообщение 8 см. РЖХим, 1957, 24712.

И. Туторский

52674. **Новая смазка для форм. Вольфенский продукт FW₆. Арндт** (Das Wolfener Produkt FW₆— ein Neues Formeinstreich- und Trennmittel für die Gummiindustrie. Arndt D.), Plaste und Kautschuk, 1956, 3, № 8, 188—189 (нем.)

Моющее средство FW_6 (изготовляемое на з-де красок в Вольфене, ГДР) с успехом применяется для смазки вулканизационных форм и предотвращения прилипания. FW_6 в отличие от продуктов окисления восков придает формуемым изделиям чистоту и блеск и не дает нагара на формах. FW_6 не влияет на физ.-мех. свойства резин. FW_6 рекомендуется также применять вместо пудровочных материалов и для смазки противней при термопластикации Буна S-3, для приема шприцованных изделий и при гранулировании в комбинации с супензией стеарата Zn. П. Эсман

52675. Вулканизованная обувь. Фишер (Vulkanizirana obuća. Fischer E. Hinko), Koža i obuća, 1956, 5, № 7, 261—264 (сербо-хорв.; рез. англ., франц., нем.)

Обзор состояния мировой пром-сти в области резиновой обуви. Отмечаются достигнутые результаты и делаются предложения для развития этой отрасли пром-сти в Югославии. М. Монастырская

52676. Содержащий резину битумный материал для заполнения швов. Гесинк, Нейвелд (Bitumineus voegvullingsmateriaal met rubber. Geesink H. A. O. W., Nijveld H. A. W.), Wegen, 1956, **30**, № 1, 5—7 (гол.; рез. англ.)

Для заполнения швов между бетонными плитами в дорожном строительстве применяют битумы, модифицированные НК. Описаны состав и свойства этих композиций. В. Шершнев

52677. Методы испытания каучука и резин. Международная конференция 1955 г. Скотт (Rubber test methods: 1955 international meeting. Scott J. R.), Trans and Proc. Instn. Rubber Ind., 1955, **31**, № 6, P. 208 — P. 215 (англ.)

Сообщение о 6-ой конференции Комитета ISO/TC-45 Международной организации по стандартизации, 5—10 сентября 1955 г. в Дюссельдорфе. Приняты рекомендации по испытанию латекса, сырого каучука, определению загрязнений в каучуке, присутствия Cu и Mn, сопротивления раздиру, старению, прочности связи резины с металлом, морозостойкости резин, остаточной деформации сжатия; по классификации вулканизованных резин и по терминологии. Были также рассмотрены вопросы: электропроводности резин, стандартизации атмосферных условий испытания, определения набухания, определения прочности на микрообразцах, микро-твердости, растрескивания и роста трещин при изгибе и выбора единиц линейных размеров. М. Хромов

52678. Измерение электропроводности резины. Цернналь (Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Gummi. Zernial D.), Kautschuk und Gummi, 1957, **10**, № 1, WT1 — WT5 (нем.)

Обзор стандартных методов измерения электропроводности резины. А. Лукомская

52679. Анализ резины. Часть I. Определение сажи в мягких резинах. Вебер, Шульц (Gummianalyse. Teil I. Über die Bestimmung von Ruß in Weichgummivulkanisaten. Weber K., Schulz F.), Plaste und Kautschuk, 1956, **3**, № 11, 270—271 (нем.)

Навеску (В) (250—300 *мг*) измельченного вулканизата экстрагируют 8 час. смесью хлф.-ацетон (68 : 32 об. %), высушивают на водяной бане, 1—1,5 часа обрабатывают 30 *мл* конц. HNO_3. После центрифугирования при 4000—6000 об/мин сажу декантируют, многократно промывают HNO_3, взвешивают после высушивания (A_1), сжигают при 800—1000° (A_2); % сажи $C = (A_1 - A_2)\,100/B$. Для более точного определения С (с учетом различий в уд. весах резин) предлагается ф-ла: $C = 100\,(1/\gamma_k - 1/\gamma_v)/(1/\gamma_k - 1/\gamma_R) - E\,(1/\gamma_k - 1/\gamma_E)/(1/\gamma_k - 1/\gamma_R) - A\,(1/\gamma_k - 1/\gamma_A)/(1/\gamma_k - 1/\gamma_R)$ где E — % экстракта, A — % золы, γ_v — уд. вес резины, γ_k — уд. вес каучука, γ_R — уд. вес сажи (1,8 *г/см*³), γ_E — уд. вес экстракта (1,02 ± 0,04 *г/см*³), γ_A — уд. вес. золы (5,4 *г/см*³ в ненаполненной резине). А. Лукомская

52680 П. Способ и аппарат для коагуляции. Стрит (Coagulation process and apparatus. Street John N.) [Firestone Tire and Rubber Co.]. Канад. пат. 518771, 22.11.55

В ванну с коагулянтом направляют большое кол-во струй дисперсии, меняя быстро и непрерывно их положение под поверхностью коагулянта. Струи распадаются на капельки и при их коагуляции образуется порошок из каучукоподобных частиц. Порошок поднимается на поверхность, разбивая образовавшиеся на ней агломераты. Полученный материал удаляют с поверхности коагулянта. М. Лурье

52681 П. Резиновые смеси, содержащие кремний. Барри (Silicon-containing rubber compositions. Barry Arthur J.) [Dow Corning Silicones Ltd]. Канад. пат. 523956, 17.04.56

НК, гуттаперча, балата или каучукоподобный бутадиенстирольный сополимер взаимодействует с гидрополиалкоксисилилом (напр., гидроэтоксисилилом) или с полихлормонооксисиланом. Получающийся продукт присоединения содержит радикалы с ф-лой $SiR_n(OR)_{3-n}$, где R — метил или фенил, R′ — алкил от метила до пропила, $n = 0$ или 1, связанные с атомами С каучукового углеводорода связью Si — С. Кол-во радикалов обеспечивает содержание Si в продукте 1—33% от углерода. М. Лурье

52682 П. Эластичные нити и ткани (Elastic yarns and fabrics) [Dow Corning Corp.]. Англ. пат. 726479, 16.03.55

Доп. к англ. пат. 682540. Для получения шприцованных или нарезанных эластичных волокон, нитей и пряжи применяют вулканизованные кремнийорганич. соединения с добавками или без добавок окиси Ti, окисей и карбонатов Fe, Hg, Cd и Zn, а также цирконатов металлов. В пряже нити имеют оплетку из обычной текстильной пряжи. А. Волохина

52683 П. Способ получения ячеистого или губчатого силоксанового каучука. Уоррик (Verfahren zur Herstellung von zell-oder schwammförmigem Siloxankautschuk. Warrick Earl Leathen) [Dow Corning Corp.] Пат. ФРГ 946746, 2.08.56

Жидкий или студнеобразный полисилоксан, содержащий в среднем на один атом Si 1,75—2,25 органич. остатков типа алкила, арила, замещ. алкилов и арилов или их смесей, ≥40 мол.% структурных единиц R_2SiO (где R — низший алкильный остаток), при добавлении наполнителей (напр., TiO_2, глета, силикагеля), нагревают с органич. перекисью, содержащей не менее одного ароматич. ацильного остатка (напр., перекись бензоила (ПБ)), до т-ры, превышающей т-ру разложения перекиси, при отсутствии O_2, в условиях, допускающих достаточное расширение массы. При этих или более высоких т-рах, путем дальнейшего нагрева, возможно отверждение получившихся губок. Пример. Жидкий диметилсилоксан с вязкостью 1000 *сст*, полученный при 4-час. нагревании с обратным холодильником двух объемов диметилдиэтоксисилана, 1 объема 95%-ного спирта и 1 объема соляной к-ты, промывают, сушат и освобождают от низших полимеров отгонкой при 250° (0,5 *мм*). Остаток смешивают с 3 вес.% ПБ, осажденной на $CaSO_4$. Смесь нагревают 2 часа при 150° и получают эластичный и клейкий, но не растворимый в бзл. гель. В него вводят 25 вес.% не содержащего щелочи асбеста 3 вес.% ПБ. Тестообразную массу в отсутствие O_2 нагревают в прессформе, допускающей

расширение массы, 0,5 часа при 150°. Полученная губка сохраняет свойства при т-ре >200°.
М. Монастырская

52684 П. Способ изготовления белых активных наполнителей для каучука, содержащих кремнекислоту. Кютнер (Verfahren zur Herstellung eines weißen, kieselsäurehaltigen, aktiven Kautschukfüllstoffes. Küttner Friedrich) [VEB Chemische Fabrik Fährbrücke]. Пат. ГДР 11821, 25.06.56

Фильтрат, остающийся после осаждения глинозема из р-ра сульфата Al водн. аммиаком, доводят до конц-ии 2,7—3%, нагревают до 40 и смешивают с 4—5%-ным водн. р-ром растворимого стекла ($Na_2O \cdot 3{,}3SiO_2$). Через некоторое время фильтруют, осадок промывают, сушат при 85° и измельчают. А. Лукомская

52685 П. Наполненный силиконовый каучук. Савидж (Gefüllter Silikonkautschuk. Savage Richard Miner) [General Electric Co.]. Пат. ФРГ 949903, 27.09.56

В качестве наполнителя силиконового каучука, содержащего в среднем на 1 атом Si 1,95—2,25 углеводородных групп (преимущественно метильных или метилфенильных), применяют 0,1—2 ч. (на 1 ч. полисилоксана)γ-окиси Al с величиной частиц<10^{-4} *мм*, а также ≤5% ZnO. Для отверждения рекомендуют перекись бензоила. Пример. Полидиметилсилоксан, полученный при 6-часовой конденсации октаметилциклотетрасилана с 0,01% KOH при 150°, смешивали (в вес. ч. на 100 вес. ч. полимера) с 50 γ-окиси Al, 2ZnO и 3 перекиси бензоила. Образцы прессовали 15 мин. при 124° и давл. 35 *кГ/см²*, затем нагревали 1 час при 150° и 24 часа при 250° в камере с обменом воздуха. Сопротивление разрыву 66,4 *кГ/см²*. относительное удлинение 660%, сопротивление раздиру 10,8 *кГ/см*.
М. Монастырская

52686 П. Пластификация материалов, вулканизуемых серой, и смесей на их основе. Шулц, Хилльер (Plasticization of sulfur vulcanizable materials, and related compositions. Schulze Walter A., Hillyer John C.) [Phillips Petroleum Co. Пат. США 2738100, 13.03.56

Диены с 4—6 атомами С полимеризуют в р-ре в низкокипящем р-рителе в присутствии тонкоизмельченного щел. катализатора, или в эмульсии в присутствии больших кол-в меркаптана до мол. в. 500—5000 (вязкость 100—6000 сек. при 38° на вискозиметре Сейболт Фурол, ненасыщенность 70—90% от теоретич.), гидроксилируют по двойным связям H_2O_2 в присутствии эфира муравьиной к-ты как катализатора. Полученные гидроксилы этерифицируют $POCl_3$ в присутствии низкомолекулярного спирта для нейтр-ции оставшихся OH-групп или монокарбоновой к-той. Иногда проводят частичную гидрогенизацию продукта до этерификации. Полученный пластификатор вводят в кол-ве 1—25 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука в резиновую смесь из НК, GR-S, нитрильного, хлоропренового или других каучуков на вальцах, закрытом смесителе или в латексе. Полученный пластификатор увеличивает клейкость СК и не экстрагируется р-рителями из вулканизата, что позволяет применять его в стойких к р-рителям прокладках, уплотнениях и т. д. В. Кулезнев

52687 П. Способ обработки 2,2′-дитио-*бис*-бензотиазола. Хауи (Method of treating 2,2′-dithiobisbenzothiazole. Howey Cecil R.) [United States Rubber Co.]. Пат. США 2734064, 7.02.56

Для улучшения препарата 2,2′-дитио-*бис*-бензотиазола (I) пасту I с 15—80% (напр., 45—65%) влаги перемешивают при 20° 5—120 мин., а затем сушат. При этом происходит значительное уменьшение объема порошка I. Для уменьшения пыления к смеси перед сушкой можно добавлять 0,5—2% масла. Пример: 800 ч. влажной (55% влаги) пасты I, перемешивают 30 мин. в смесителе, сушат и просеивают через сито (25 меш), 100 *г* полученного порошка I занимает объем 300 *мл*; необработанный порошок занимает объем 400 *мл* и значительно больше пылит. В. Уфимцев

52688 П. Усовершенствование обработки каучука (Perfectionnements relatifs au traitement du caoutchouc) [Monsanto Chemicals Ltd]. Франц. пат. 1116692, 9.05.56

В качестве ускорителя вулканизации НК или СК при 15—50° применяют 2—5 вес. ч. смеси (30 : 70—90 : 10) соли алифатич. или циклоалифатич. амина (напр., циклогексиламина) меркаптобензотиазола и N,N-диалкилдитиокарбамата Zn. В последнем алкилы содержат 1—4 атома С (напр., этил). Р. Беркович

52689 П. Самозаклеивающиеся изделия (Puncture sealing articles), [Wingfoot Corp.]. Англ. пат. 731240, 1.06.55

В надувном изделии, напр. в бескамерной шине или в камере, на слое прокалывающегося материала с высоким сопротивлением раздиру имеется пластина из смеси, заклеивающей проколы. Указанный слой состоит из 0,25—50 вес% . полихлоропрена и 99,75—50 вес.% бутилкаучука. Пластина может состоять из двух одинаково растяжимых слоев, склеенных с внутренней обкладкой бескамерной шины или с камерой Слоем с высоким сопротивлением раздиру может быть стенка самой камеры. Пример смеси (в вес. ч.): бутилкаучук 95, полихлоропрен 5, сажа 46,4, масло 20, стеариновая к-та 2,3, $MgCO_3$ 10, ZnO 10, S1, меркаптобензотиазол 0,5, тетраметилтиурамдисульфид 0,5. М. Лурье

52690 П. Способ изготовления резинотканевых материалов. Льюис (Verfahren zur Herstellung eines zusammengesetzten Gummi-Textil-Materials. Lewis Elisha B.) [The Commonwealth Engineering Co. of Ohio]. Пат. ФРГ 950601, 11.10.56

Натуральный или синтетич. (полихлоропреновый) латекс смешивают с вулканизующими добавками, р-ром силиката Na, вспенивают перемешиванием при одновременном введении сжатого газа, инертного относительно смеси (закись азота), и, в виде жидкой пены, наносят на ткань. Рекомендуют добавлять перед вспениванием 3—5% высокомолекулярной α-целлюлозы и вулканизовать ИК-лучами. Возможно послойное нанесение пены с последовательной вулканизацией каждого слоя. Указанный способ приводит к проникновению каучуковых частиц между волокнами и нитями ткани без прохождения их насквозь и укрепляет ворс.
М. Монастырская

52691 П. Усовершенствование способа и установки для изготовления эластичных нитей. Олдерфер (Perfectionnement aux procédés et dispositifs pour fabriquer les fils élastiques. Alderfer St. W.). Франц. пат. 1115340, 23.04.56

Тонкий лист резиновой смеси разрезают на нити, которые покрывают силиконовым клеем с примесью талька, вытягивают пропуском через систему валиков, собирают в виде ленты и вулканизуют на барабанах. Готовый продукт легко разделяется на отдельные нити
Р. Беркович

52692 П. Способ изготовления цветной креповой резины. Зиккерман (Verfahren zur Herstellung von gefärbtem Kreppgummi. Sickermann Dieter) [Gummiwerke Bredenscheid G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 947111, 9.08.56

Для приготовления цветной креповой резины, в частности креповой подошвы, натуральный креп вместе с красителем и вулканизующим агентом подвергают на дробильных вальцах обработке, достаточной для равномерного распределения в каучуке прибавленных ингредиентов, но без нарушения при этом креповой структуры. Затем смесь пропускают через каландр, получают равномерно окрашенную пластину и дублируют

ее. Самопроизвольная постепенная вулканизация предохраняет резину от деформации. М. Лурье

52693 П. Жидкость для регенерации резины. Ван Валкенберг (Liquid for reclaiming rubber. Van Valkenburgh Edward A.). Пат. США 2736662, 28.02.56

Для регенерации резины (в особенности из GR-S) по кислотному способу применяют однородную жидкость, состоящую главным образом из 5—40% сырого таллового масла (I), предварительно подвергнутого тепловой обработке при т-ре >127° и смешанного со значительно большим кол-вом (60—95%) нефтяного углеводородного масла (II), почти нелетучего при т-ре вулканизации. II представляет собой смесь нелетучего масла (35—85%) с небольшим кол-вом (10—25%) нефти, содержащей ароматич. в-ва. М. Лурье

52694 П. Способ регенерации старой резины. Сол, Грин, Уиггинс (Verfahren zum Rückgewinnen von Altkautschukvulkanisaten. Saul Walter, Green Wylde, Wiggins Thomas Josef) [Semtex Ltd]. Пат. ФРГ 946663, 2.08.56

Старую резину измельчают в крошку, смешивают с регенерированным отработанным маслом (углеводородным маслом, получающимся при очистке нефти, битумом или их смесью) и с поверхностноактивным в-вом (I) и механически обрабатывают при высокой т-ре, но ниже т-ры разложения каучука. I может быть сложным эфиром одноосновной органич. предельной или непредельной к-ты (с 12—22 атомами С) и полигликоля (напр., полиэтиленгликоля) с мол. в. 200—700 (обычно 400) или солью вышеуказанной к-ты с четвертичным аммонийным соединением, напр. пиридиниевым, у которого атом N связан с алкильной цепью с 10—22 атомами С. Сложный эфир должен растворяться в масле в кол-ве ≥5%. Пример. 170 вес. ч. проекторной крошки смешивают с 30 ч. содержащего ароматич. в-ва нефтяного экстракта и 4 ч. дилаурата полиэтиленгликоля (с мол. в. 400) или с 6 ч. олеата цетилпиридиния. Смесь помещают в аппарат с мешалкой и рубашкой. В последнюю пропускают пар давл. 6—7 *кГ/см²* и смесь обрабатывают 30 мин. Затем продукт каландруют и получают пластины с хлороформенным экстрактом 14,5%, считая на начальное содержание крошки, и с пластичностью по Муни 46 при 120°. М. Лурье

См. также: Справочник по каучукам 52792. Синтетич. латексы, реология 51483. Введение смол 52867. Хлоркаучук 53454. Силиконовый каучук, получение 52847, 52848. Привитые полимеры 51493. Полиуретаны 52736. Высокоэластические св-ва 51479. Вязкость каучука 51482. Совмещение с пластмассами 52730. Перчатки резиновые для защиты от излучения 53564. Клейкая лента 52887. Гуммирование 53455. Синтез каучука грибами 16623Бх

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ. ПЛАСТМАССЫ

Редакторы *А. А. Жданов, Н. С. Левкина*

52695. Прогресс в области пластмасс за 1956 год.— (Materials progress — 1956.—). Mod. Plastics, 1957, 34, № 5, 87—106, 199—204, 207—214, 217—222, 224—226 (англ.)

Обзор новых разработок и развития произ-ва термореактивных и термопластичных пластмасс за 1940—1956 гг. Л. Песин

52696. Германские пластики на ярмарке в Ганновере. Станкус (German plastics at the Hannover fair. Stankus L.), Canad Plastics, 1955, Oct., 61—62, 64 (англ.)

Дана характеристика экспонированных образцов полистирола, поливинилхлорида, полиэтилена, полиэфиров, полиизоцианатов, полиорганосилоксанов, полиэтилентерефталата и эпоксидных смол. Л. Песин

52697. Пластмассы на XXXIV международной ярмарке в Милане. Поццо (I materiali plastici alla XXXIV fiera internazionale di Milano. Pozzo R.), Materie plast., 1956, 22, № 6, 453—494 (итал.)

Подробно описаны экспонированные на стендах образцы пластич. масс и изделий из них. Дано 145 фото. Л. Песин

52698. Выставка оборудования для переработки пластмасс на XXXIV ярмарке в Милане. Сиртоли (Macchinari ed attrezzature per materia plastiche alla XXXIV fiera di Milano. Sirtoli M.), Materie plast., 1956, 22, № 6, 497—510 (итал.)

52699. Теория изменений физических свойств пластиков, вызываемых радиацией. Райан (Theory of the changes in physical characteristics of plastics caused by radiation. Ryan J. W.), SPE Journal, 1954, 10, № 4, 11, 40—41 (англ.)

Действие радиации обусловлено образованием свободных радикалов и ионов, участвующих в процессах полимеризации, деполимеризации, декарбоксилирования, окисления и восстановления. Изучено изменение физ. свойств политетрафторэтилена, полиэтилена, полиэфиров. Т. Кастерина

52700. Ползучесть пластических масс под действием динамических нагрузок. Марин, Шуман (Dynamic creep of plastics. Marin Joseph, Schuman W. J.), SPE Journal, 1955, 11, № 7, 18—21, 54 (англ.)

Изложена теория, позволяющая по данным статич. ползучести предсказать динамич. ползучесть под действием попеременных растягивающих сил, накладываемых на постоянно действующую растягивающую силу. Сравнение кривых ползучести, полученных в результате фактич. испытаний на динамич. ползучесть, с кривыми, полученными на основе изложенной теории, обнаруживает весьма близкое совпадение, что подтверждает изложенную теорию. Е. Хургин

52701. Выбор материала для обеспечения наименьшего веса конструкций. Адамс, Финдли, Стоктон (Considerations in the design of plastics structures for light weight. Adams C. H., Findley W. N., Stockton F. D.), Mod. Plast., 1955, 32, № 12, 139—141, 144, 146, 148, 216 (англ.)

Описан метод установления критериев наименьшего веса конструкций, которые удовлетворяли бы различным условиям службы конструкций. Е. Хургин

52702. Оснастка из пластмасс для обработки металла. Стивенс (Plastics tooling for metal working. Stevens Howard), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, 33, № 1A, 638—640, 642—644, 646, 648 (англ.)

Обзор применяемой оснастки из пластмасс и методы ее изготовления. Л. Песин

52703. Применение пластических масс и конструирование. Брюлар (Le constructeur et l'emploi des matières plastiques. Brulhart P.), Mécanic, 1955, № 4; Usine belge, 1955, 32, № 1443, 9—12; № 1444, 6—11 (франц.)

Описаны свойства, рост применения пластмасс и основные принципы применения их в конструкциях, в частности, для подшипников. Приведены данные об удельных нагрузках, соотношении длины и диаметра, толщины, зазора между шейкой и телом подшипника, смазке, начальной притирке и др. Е. Хургин

52704. Применение пластмасс в качестве конструкционного материала для акустической аппаратуры. Токида (音響材料としてのプラスチックス 時田保夫) プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 11, 30—37 (японск.)

Кратко изложено применение пластмасс для изготовления деталей телефонной аппаратуры, громкоговорителей, микрофонов, магнитофонов, звукоснимателей и других акустич. приборов. В. Иоффе

52705 Облицовка, вкладыши и покрытия из пластических масс.— (Look to plastics linings.—), Mod Plast., 1955, **33**, № 4, 85—91, 202, 204, 206, 209, 210, 212 (англ.)

Обзор. Рассмотрены защитные покрытия, облицовки и вкладыши из пластмасс (полиэтилена, политрифторхлорэтилена, поливинилхлорида, стеклопластиков на основе полиэфирных смол и др.) для транспортной тары и для производственных и складских резервуаров. Е. Хургин

52706. Защитные каски и шлемы из пластмасс. К р о ч е л л а (Caschi ed elmetti di protezione in materia plastica. C r o c e l l a P.), Mater. plastiche, 1954, **20**, № 4, 273—276 (итал.)

Описана конструкция и технология изготовления предохранительных шлемов из стеклопластиков на основе полиэфирных смол, из жесткого поливинилхлорида, текстолита на основе термореактивной фенолформальдегидной смолы для мотоциклистов, пилотов реактивных самолетов и т. д. И. Р.

52707. Упаковочные материалы. К о н д о (各種包裝. 近藤重農夫), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, **6**, № 11, 4—6 (японск.)

Рассмотрено применение полиэтилена, поливинилхлорида, целлофана и др., для упаковочных материалов. В. Иоффе

52708. Полупродукты. П а у э л л (Organic intermediates. P o w e l l A. R.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 306, 308, 310 (англ.)

Кратко описаны источники получения основного сырья и полупродуктов для пластмасс и дана краткая характеристика этих материалов. Отмечено: начат промышленный выпуск формалина с конц-ией CH_2O в 50%; для получения теплостойких эпоксидных и фенольных смол предложена добавка в качестве компонента диоксидифенилсульфона; в произ-ве клеев, волокон, эластомеров и др. нашли применение 2 новых диизоцианата: 3,3′-диметил-4,4′-бифенилендиизоцианат и 3,3′-диметокси-4,4′-бифенилендиизоцианат и др. Л. Песин

52709. Устойчивость к старению формованных изделий из пластмасс. О с и м а, У э д а (各種プラスチックス成型品の耐候性. 大島敬治, 上田誠一), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 7. 1—7 (японск.)

Обзор методов испытания пластмасс (фенольных, аминных, меламиновых, полиэфирных, полистирольных, поливинилхлоридных, полиметилметакрилатных) на старение. В. Иоффе

52710. Адсорбция влаги полистиролом, триацетатом целлюлозы и поливинилхлоридом ниже упругости насыщения. Д е й (Water adsorption in polystyrene, cellulose triacetate, and polyvinyl chloride below saturation vapour pressure. D a y A.-G.), J Oil and Colour chemists' Assoc., 1955, **38**, № 12, 782—793; Paint Technol., 1955, **19**, № 214, 231 (англ.)

Адсорбция влаги и диффузия паров воды через органич. пленки имеет важное значение для электротехники, при применении пленки в качестве упаковки и для покрытий. Кривые адсорбции паров воды полистиролом, поливинилхлоридом и триацетатом целлюлозы были получены в отсутствие воздуха непосредственным взвешиванием на специально сконструированных вакуумных торзионных микровесах, предназначенных для взвешивания образцов в 0,1 *г* с точностью до 10^{-7} *г*. Измерения производились при низком давлении паров воды, путем выдерживания образцов над насыщ. р-ром соли. Изотермы были получены для т-р в пределах 25—50°. Определялось также влияние толщины образцов полистирола на адсорбцию паров воды. Для всех трех материалов были определены коэф. диффузии, энергии активации диффузии и теплоты адсорбции и рассмотрена зависимость адсорбции от молекулярного строения полимеров. С. Шишкин

52711. Многократный изгиб слоистых стеклопластиков, изготовленных на основе полиэфирной и фенольной смолы. Э н о м о т о, М у р а я м а (ポリエステルおよびフエノール樹脂積層板の繰返し曲げ試験. 榎本信助, 村山昭平), 鉄道業務研究資料, Тэцудо гёму кэнкю сирё, J. Hailway Engng Res., 1955, **12**, № 13, 22—26, 2 (японск.; рез. англ.)

Для определения прочностной усталости испытаны на многократный изгиб стеклопластики (I) на основе полиэфирной (весовое отношение смолы к стеклу 1 : 1) и фенольной смолы. Испытания производились при 3000 циклов в мин.; при этом определялись повышение т-ры, ослабление напряжений и характер разрушения образца. Полученные результаты показали, что предел усталости I на основе полиэфирных смол несколько выше, чем на основе фенольных смол; у последних отношение предела усталости к прочности на растяжение выше, но при пересчете на удельную прочность предел усталости выше у I на основе полиэфирных смол. Термопластичные по своей природе полиэфирные смолы размягчаются под действием тепла, развивающегося в них при многократном изгибе; достигнув определенного предела, т-ра резко повышается, ускоряя тем самым деструкцию смолы; но при этом не происходит полного разрушения I, вследствие сопротивления стеклянной ткани. Фенольная же смола размягчается в незначительной степени, но в ней образуются мелкие поверхностные трещины, которые непрерывно растут, вызывая разрушение I при сравнительно небольшом сопротивлении. С. Иофе

52712. Направления развития конструирования приборов для испытаний пластмасс на прочность. Ш т а р ц м а н (Entwicklungsrichtungen der mechanischen Festigkeitsprüfung von Kunststoffen. S t a r z m a n n F.), Chemiker-Ztg, 1955, **79**, № 19, 664—670 (нем.; рез англ.)

Прочность на растяжение является одним из важнейших свойств пластмасс Тенденция в развитии конструирования приборов на растяжение заключается в том, чтобы они регистрировали как наибольшее усилие растяжения, так и усилие растяжения в момент разрыва образца и, вместе с тем, удлинение при достижении наибольшего усилия и при достижении разрывного усилия. Приводится схема маятникового прибора, удовлетворяющего этим требованиям. Удлинение образца лишь в том случае замеряется как изменение расстояния между зажимами, когда сечение образца постоянно на всей длине. Если, как это предусматривается нормами, концы образцов имеют иное сечение, то замер удлинения должен производиться по увеличению расстояния между постоянными точками на той части образца, которая имеет постоянное значение. Этот замер в настоящее время не совсем удовлетворителен. Будущие приборы должны не только обеспечить объективно величину изменения этого расстояния, но и нанесение ее на диаграмму. Следует отметить еще работы по конструированию таких зажимов, которые позволили бы применять образцы постоянного сечения на всей длине. Приводятся некоторые схемы зажимов, удовлетворяющих этому требованию. Результаты испытаний зависят также от скорости нарастания нагрузки или скорости увеличения удлинения. Приборы должны обеспечить воспроизводимость той или иной указанной скорости. Существующие приборы этому требованию полностью не удовлетворяют. Приведены некоторые схемы для решения этой задачи. Е. Хургин

52713. Сорбция воды термически обработанным полистиролом и пластифицированным поливинилхлоридом. Д е й (Water sorption in heat-treated polystyrene and plasticised polyvinyl chloride. D a y A. G. Techn. Rept Electr. Res. Assoc., 1956, № L/T344, 7 pp., ill.) (англ.)

Исследована сорбция воды полистиролом (I) и поливинилхлоридом (II) при помощи вакуум-торзионных весов. I применялся в виде непластифицированного листового материала толщиной 1,5 *мм* с мол. в. ~ 80 000 без термообработки и после прогрева 180 час. в вакууме при 120°. Потеря в весе I после такой термообработки составила 0,18%. II испытывался в виде пленки толщиной 0,081 *мм*, первоначально содержавшей 22% трикрезилфосфата, 3,5% карбоната свинца и 1% стеарата Ca. Кол-во пластификатора в результате длительного вакуумирования II при т-ре от 20 до 60° понизилось до 1%. Испытания сорбции воды I показали, что в результате термич. обработки сорбция не уменьшилась, как ожидалось, а наоборот увеличилась на 24%, по-видимому, вследствие деструкции длинных цепей молекул I. Поэтому маловероятно, что сорбция связана с наличием каких-либо трещин в материале. Испытание II при низкой влажности показало хорошее соответствие с теорией адсорбции Брунауера — Эммета — Теллера и дало теоретич. подтверждение одной из констант. Вычислена энергия активации диффузии для II и показана температурная зависимость изотерм.
С. Шишкин

52714. Достижения в производстве термопластических материалов. Х е й м (Recent progress in the fabrication of thermoplastic materials. H a i m G.), Brit. Welding J., 1955, **2**, № 8, 329—332 (англ.)

Описаны достижения в произ-ве полиэтилена (I) и поливинилхлорида (II), а также технология их сварки. Отмечено широкое использование I и II в произ-ве различных изделий, в том числе систем трубопроводов, корпусов различных машин и др. Приведены примеры изделий из I и II различной формы и размеров, выполненных с помощью спец. сварочных машин. Рассмотрены некоторые технич. данные по конструкции автоматич. сварочных машин с использованием газовых горелок и технологич. приемы выполнения сварных соединений из I и II.
А. Пусин

52715. Трубы, применяемые в химической промышленности. Т а к а р а (化學工業用パ.イプ.宝つ.ちを), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 11, 10—13 (японск.)

Приведена характеристика и описаны области применения в хим. пром-сти труб из полиэтилена и поливинилхлорида.
В. Иоффе

52716. Полиэтилены. Б е н к е н д о р ф (New polyethylenes. B e n k e n d o r f f G. W.), Austral Plastics., 1955, **11**, № 122, 17, 19 (англ.)

Описаны метод получения и свойства полиэтилена (I), полученного по методу Циглера. Приведено сравнение свойств I, получаемого под высоким и под низким давлением, а также потребление I в США и Англии за 1954—1957 гг.
Л. Песин

52717. Облученный полиэтилен. Г у д у и н, У э ц е л (Irradiated polyethylene. G o o d w i n P. A., W e t z e l J. W.), Gen. Electr. Rev., 1955, **58**, № 5, 48—51 (англ.)

В США выпускается материал «ирратен» — облученный полиэтилен (I). После облучения I сохраняет все свойства: высокие электрич. характеристики, прочность, гибкость при низкой т-ре, влаго- и химостойкость и приобретает повышенную нагревостойкость. Облучение расширило применение I для целей упаковки, допуская стерилизацию материала паром, для облицовки, для изготовления трубопроводов, предметов домашнего обихода и т. д. повысив их рабочие т-ры. В 1954 г. ~20% всего I применялось для электроизоляции. Лента из ирратена 101 не течет при т-рах до 250°, однако быстро окисляется при повышенных т-рах. Стабилизированная лента (ирратен 201) содержит ингибитор окисления и может работать при т-ре до 125°, при 200° она имеет достаточно высокую электрич. прочность. Ирратен 201 в отличие от обычного I не растрескивается при воздействии р-рителей и моющих средств. С повышением т-ры выше 100° прочность ирратена на разрыв понижается линейно. При т-ре выше 110° ирратен 201 деформируется пропорционально применяемой нагрузке и после ее удаления восстанавливает первоначальные размеры. Пленка из ирратена 210 при нагревании от 125 до 150° дает усадку в продольном направлении и после обмотки вокруг проводников, катушек и т. д. плотно их обтягивает, образуя влагостойкую оболочку для т-р выше 100°. Ирратен 201, защищенный с поверхности слоем другого материала, может длительно работать как материал класса A. При соприкосновении и с медью и с воздухом — при несколько более низкой т-ре. Без соприкосновения с воздухом изоляция инертна к меди. Ирратен 201 допускает кратковременные перегревы без размягчения и разложения до 200°. Продукты разложения ирратена не обладают корродирующим действием.
С. Шишкин

52718. Упаковка. Применение поливинилхлорида в химической промышленности. У э л л и н г (Packaging. PVC aids chemical industry. W e l l i n g M. S.), Perfum. and Essent. Oil Rec., 1955, **46**, № 5, 167—172 (англ.)

52719. Техника переработки поливинилкарбазола. Я к о б и (Verarbeitungstechnik von Polyvinylcarbazol. J a c o b i H a n s - R u d o l f), Kunststoffe, 1955, **45**, № 10, 481—484 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны свойства, механич. обработка, прессование, литье под давлением и шприцевание поливинилкарбазола.
Е. Хургин

52720. Жесткий и мягкий поливиниловые пластики. Х о л л а н д (Rigid and non-rigid vinyls. H o l l a n d B.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 574, 576, 578 (англ.)

Обзор оборудования и технологии переработки.
Л. Песин

52721. Развитие производства жесткого листового поливинилхлоридного пластика. М е й к и н (The development of rigid vinyl sheet production. M a k i n F. B.), Brit. Plastics, 1955, **28**, № 12, 500—504 (англ.)

Описаны технология и оборудование произ-ва жесткого пластика «Кобекс» на основе сополимера винилхлорида (94%) и винилиденхлорида (4%). Л. Песин

52722. Сравнение методов формования листов из жесткого поливинилхлорида и целлулоида. О г и м у р а (硬質鹽化ビニル板とセルロイド板の成型加工の比較. 荻村英男), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 7, 10—14 (японск.)

Описаны методы изготовления листов из жесткого поливинилхлорида и целлулоида и указано влияние т-ры, времени формования и других факторов на физ. и мех. свойства листов.
В. Иоффе

52723. Соединение труб из жесткого поливинилхлорида при помощи соединительных муфт. М а э д з а в а (硬質鹽ビの繼手による接合の注意と要領. 前澤誠吾), プラスチツクス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 7, 37—39 (японск.)

Кратко изложена методика соединения труб из жесткого поливинилхлорида при помощи нагретых муфт.
В. Иоффе

52724. Свойства пластифицированного поливинилхлорида, как уплотнительного материала. IV. Вопросы адгезии поливинилхлоридного пластиката при сварке

ВЧ-токами. V. Адгезия пластифицированного поливинилхлорида к металлам. Т и к а м о р и, С а к а с и т а, И т и м и (パッキング材料としての可塑化ポリ塩化ビニル樹脂の性質について. 第4報. 軟質可塑化ビニル樹脂の接着(高周波接着法). 第5報. 金属と軟質可塑化ビニル樹脂の接着. 近森徳重, 坂下武, 一見宜雄), 日本ゴム協會誌, Нихон гому кекайси, J. Soc. Rubber Ind. Japan, 1954, **27**, № 2, 73—76 (японск.)

IV. Приведены физ.-мех. свойства полихлорвинилового пластиката в местах сварки ВЧ-токами и рассмотрены адгезионные свойства пластиката при сварке. *V*. Описаны адгезионные свойства пластифицированного поливинилхлорида к различным металлам. Часть III см. РЖХим, 1957, 42761. В. Иоффе

52725. **Политетрафторэтилен и его применение. Р о г е** (Quelques notes sur le téflon et sa mise en oeuvre. R o g u é C.), Rech. aéronaut., 1955, № 48, 51—53 (франц.)

Обзор механич., термич., хим., диэлектрич. и токсич. свойств политетрафторэтилена, а также методов его переработки в изделия и применения. Л. Песин

52726. **Фторсодержащие смолы. Часть 2. Политетрафторэтилен. К о б а я с и** (弗素脂樹. 第2回. 主として P. T. F. E. について. 小林朔郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, **6**, № 11, 43—51 (японск.)

Описаны области применения политетрафторэтилена в электротехнич. пром-сти, авиастроении, машиностроении и др. Часть I см. РЖХим, 1957, 49463. В. Иоффе

52727. **Кумаронинденовая смола. Н е в я д о м с к и й. В и ш н е в с к и й** (Żywica kumaronowo-indenowa. N i e w i a d o m s k i T., W i s z n i o w s k i K.), Chemik, 1955, **8**, № 10, 270—273 (польск.)

Кумаронинденовые смолы (I) получены полимеризацией нейтр. кумаронового масла (т. кип. 165—190°) в присутствии H_2SO_4, $FeCl_3$, $AlCl_3$, а в последнее время — $BF_3 \cdot 2C_6H_5OH$ (II) или $BF_3 \cdot 2CH_3COOH$ (III) в кол-ве 0,7—0,8% (т-ра полимеризации 110—120°). Полученные смолы с $AlCl_3$, II и III светлого цвета, имеют т. пл. ~100°, с H_2SO_4 — темно-окрашенные с т. пл. 50—60°, с $FeCl_3$ — более высокоплавкие, но также темно-окрашенные. I применяются в полиграфич. пром-сти для изготовления печатных красок; а также в лакокрасочном произ-ве и электротехнич. пром-сти. Отмечено, что в ПНР изготовляют I несколько сот тонн. Л. Песин

52728. **Полиэпоксидные смолы, их химические и физические свойства. А й в и н с о н, Х а у, К а р п ф е н** (Polyepoxide resins, their chemical reactions and physical properties. I v i n s o n M. G., H o w e B. R., K a r p f e n F. M.), J. appl. Chem., 1957, **7**, № 3, 118—122 (англ.)

Кратко охарактеризованы полиэпоксидные смолы, получаемые конденсацией новолачных или резольных смол с эпихлоргидрином в присутствии щелочи, и приведены их свойства по сравнению с диэпоксидными смолами. Благодаря полифункциональности полиэпоксидные смолы отверждаются быстрее диэпоксидных смол, причем отвердителями могут служить и первичные моноамины; кроме того они могут быть модифицированы с использованием части эпоксидных групп и сохраняют при этом способность к отверждению. Они растворимы в углеводородах, образуя низковязкие р-ры. В. Пахомов

52729. **Некоторые характеристики отверждения эпоксидных смол. А л л е н, Х а н т е р** (Some characteristics of epoxide resin systems. A l l e n F. J., H u n t e r W. M.), J. Appl. Chem., 1957, **7**, № 2, 86—96 (англ.)

Рассмотрены современные методы модификации алифатич. полиаминов. Модификация акрилонитрилом дает ряд низковязких отвердителей различной активности, особо полезных для применения в отливках всех типов, слоистых материалах и клеях, в частности при изготовлении штампов, шаблонов и приспособлений. Модификация $\overline{CH_2CH_2O}$ дает несколько более активные отвердители, применимые для тех же целей. Важными преимуществами модифицированных аминов являются пониженная (для производных акрилонитрила) или незначительная (для производных $\overline{CH_2CH_2O}$) токсичность. Для сравнения описаны другие отвердители эпоксидных смол: фенольные смолы, органич. к-ты и их ангидриды и ароматич. амины. В. Пахомов

52730. **Совмещенные поликонденсационные смолы. П е т р о в Г. С.** Успехи химии и технологии полимеров, Сб. 1. М., Госхимиздат, 1955, 55—62

Обзор свойств совмещенных смол, полученных методом совмещения фенолформальдегидных смол (новолачного и резольного типа) с карбамидными смолами, анилином, термореактивными полиэфирными смолами, полиамидами, поливинилхлоридом, каучуком и поливинилацеталями. Библ. 18 назв. З. Иванова

52731. **Современный конструкционный материал «фаолит». М а д е р** (Novodobá konstrukční hmota faolit. M a d e r R i c h a r d), Elektrotechnik, 1955, **10**, № 12, 396—397 (чешск.)

Приведена характеристика фенопласта «фаолит», разработанного в Чехословакии и выпускаемого трех типов: «фаолит А» — наполненный спец. сортом асбеста, с весьма низким содержанием в-в, растворимых в к-те, «фаолит Т» — наполненный смесью тонко измельченного графита и небольшого кол-ва асбеста, и «фаолит Р» — наполненный смесью песка с асбестом. Фаолит применяют как химически стойкий конструкционный материал для изготовления вентиляторов, работающих в агрессивных средах, и как электро- и теплоизоляционный материал в электротехнике. Л. Песин

52732. **Об отверждении мочевино-формальдегидных смол. К о в а р с к а я Б. М., С л о н и м с к и й Г. Л., К а р г и н В. А.**, Коллоид. ж., 1955, **17**, № 6, 428—433

Исследован процесс отверждения мочевиноформальдегидной смолы (применяемой в произ-ве аминопластов) при помощи механич. методов — на динамометрич. весах. Мочевиноформальдегидные смолы обнаруживают при отверждении три стадии. В первой стадии смола представляет собой низкомолекулярное в-во, которое при низких т-рах стеклообразно, а при высоких — вязко-текуче и легко растворяется в воде. Высокоэластич. состояния не наблюдается. Во второй стадии смола превращается в рыхлое эластичное тело, содержащее 40—50% воды, внешне напоминающее студень, переходящий при дальнейшем нагревании в более плотное состояние. Смола в этой стадии, по-видимому, представляет собой построенный из более длинных, чем исходный полимер цепей, что подтверждается отсутствием равновесных напряженных состояний у смолы и низкими значениями т-ры перехода в вязко-текучее состояние. В третьей стадии смола становится жесткой, неплавкой и нерастворимой. Отвержденная смола обладает способностью набухать в различных жидкостях. Способность набухшей отвержденной смолы переходить в вязко-текучее состояние характеризует отсутствие прочных связей в этих смолах при повышенных т-рах и возможное отсутствие равновесных напряженных состояний. По-видимому, в этой стадии отвержденная смола не имеет также устойчивой сетчатой структуры, образованной хим. связями. Л. Иванова

52733. **Высокомолекулярные соединения на основе ацильных производных мочевины. Сообщение III. Взаимодействие малеинуровой кислоты и аммоний-**

ных солей малеинуровой и сукцинуровой кислот с уксусным альдегидом. Д у д к и н М. С., Тр. Одесск. технол. ин-та им. И. В. Сталина, 1955, **7**, 167—170

В результате взаимодействия малеинуровой к-ты и аммонийных солей сукцинуровой, малеинуровой к-т с уксусным альдегидом получены смолообразные продукты, способные образовывать пленки. Показано, что путем осаждения спирт. р-ров полученных соединений эфиром возможно выделение двух фракций, характеризующихся различным содержанием азота. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 39203. Н. Левкина

52734. **Акриламид. Часть I.**— (Acrylamide. Part I.—), Rubber and Plast. Age, 1955, **36**, № 2, 89, 91 (англ.)

Обзор свойств, химизма полимеризации акриламида и типовых рецептур сополимеризации акриламида с метакриламидом, а также с 1,3-бутадиеном. Л. Песин

52735. **Найлон.**— (Nylon.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 560, 562—564, 566, 569 (англ.)

Приведена характеристика полиамидных композиций, предназначенных для переработки методом непрерывного выдавливания, и дано описание оборудования (червячного пресса с основными деталями и охлаждающего и транспортирующего устройств). Л. Песин

52736. **Полиуретаны. Бьоркстен, Харкер** (Isocyanate resins. B j o r k s t e n J o h a n, H a r k e r B e t t y), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 145—147 (англ.)

Приведен краткий обзор методов получения, свойств и применения полиуретановых пенопластов эластомеров, клеев и покрытий. Л. Песин

52737. **Пластмассы на основе производных целлюлозы. Д ж а с к о т** (Cellulosics. J a s k o t E. S.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 546,548—550, 552 (англ.)

Обзор технологии переработки ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы и этилцеллюлозы методом непрерывного выдавливания. Л. Песин

52738. **Пластмассы на основе производных целлюлозы. П а л м е р, М е й е р, С к о г и н** (Cellulosics. P a l m e r S. E., M e y e r L. W. A., S c o g i n R. J.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 75—80 (англ.)

Приведен краткий обзор методов получения, характеристик и применения пластмасс на основе ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, нитроцеллюлозы, лигно-целлюлозных продуктов, оксиэтилцеллюлозы, карбоксиметилцеллюлозы, этилцеллюлозы, целлофана. Л. Песин

52739. **Пластификаторы для поливинилхлорида, полученные на основе жирных кислот. С и г э н о** (油脂を原料とした鹽化ビニル用可塑劑について. 滋野吉廣), 化學, Кагаку, Chemistry (Japan), 1956, **II**, № 9, 32—38 (японск.)

Обзор. Библ. 32 назв.

52740. **Способ получения пластификаторов для поливинилхлоридных смол. А н т ы к о в А. П.,** Изв. Киевск. политехн. ин-та, 1956, **17**, 229—239

Описан способ получения пластификаторов для поливинилхлорида из отходов дициклопентадиеновой фракции (ДЦП) и «кубовых остатков» коксохим. произ-в. ДЦП, выкипающую в пределах 150—195°, сополимеризуют с 1—6% растительных или синтетич. жирных к-т (либо их эфиров) при 105—110° в течение 20—30 мин., совместно с 40—50% дибутилфталата (I) или с 60—75% пластификатора, полученного из «кубовых остатков» и 0—10% I в присутствии 0,1% (от веса всей загрузки) 30%-ной перекиси водорода или перекиси бензоила. Полученные пластификаторы обладают хорошей стойкостью к старению в атмосферных условиях и могут заменять от 50 до 100% применяемого I. Л. Песин

52741. **О миграции пластификаторов. Ц ё р е р, М е р ц** (Beitrag zum Problem der Weichmacherwanderung. Z ö h r e r K., M e r z A.), Kunststoffe, 1955, **45**, № 1, 9—12 (нем.; рез. франц., англ., нем.)

Исследована миграция пластификаторов (П) из поливинилхлорида (I) по отношению к различным материалам: непластифицированному I, I, содержащему 15% 2-этилгексилфталата, полиэтилену, пластикату для кабельных оболочек, коже (опойку) и пленкам нитролаков. Для опытов применяли смесь из 60% I и 40% 2-этилгексилфталата, подвергавшуюся вальцеванию при 155° и величине зазора 0,7 *мм* вначале, а затем 0,5 *мм*. Из вальцеванного материала вырезали листы площадью 10 *см*², которые помещали между двумя листами одного из перечисленных выше материалов и двумя стеклянными пластинками и выдерживали под нагрузкой 0,5 *кГ/см*² 24 часа в термостате при заданной т-ре, после чего все листы взвешивали. Установлено, что миграция П значительно увеличивается с повышением т-ры. Большинство опытов проводили при 70°, при этой т-ре за короткое время получаются сравнимые и воспроизводимые данные по потерям в весе П. Приведены результаты определения летучести П из листовых материалов различными методами (в том числе с активированным углем) в зависимости от т-ры. Изучена также зависимость между содержанием П, его миграцией, летучестью и маслорастворимостью. Исследовано влияние на миграцию П времени и т-ры вальцевания пластиката, причем влияние этих факторов оказалось невелико, гораздо большее значение имела толщина испытуемых образцов. Добавка к пластикату небольших кол-в пигментов и наполнителей также мало влияла на миграцию. Проведены опыты с полимерными П, обладающими по сравнению с обычными, применяемыми для пластификации сложными эфирами, бо́льшим мол. весом, трудной растворимостью в мыльной воде и масле и практически отсутствием летучести. Приводится состав смеси для кабельных оболочек и составы применявшихся для изготовления пленок нитролаков. См. также РЖХим, 1956, 76315. В. Шишкин

52742. **Окрашивание пластмасс. Б е р н х а р д** (La colorazione delle materie plastiche. B e r n h a r d P a u l), Ind. vernice, 1955, **9**, № 10, 265—267 (итал.)

Описаны методы окрашивания пластмасс в массе (в процессе изготовления), поверхностным окрашиванием готовых изделий путем погружения их в красильную ванну (путем лакировки). Даны характеристики основных типов красителей и пигментов, применяемых для окраски пластмасс и рекомендации по подбору красителей и окрашиванию в массе аминопластов, фенопластов и эпоксидных смол. Л. Песин

52743. **Смазочные материалы.**— (Lubricants.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 328, 330 (англ.)

Обзор свойств несиликоновых материалов: порошкообразных, масел и восков и водорастворимых восков. Л. Песин

52744. **Флуоротен. Х о н и ш, М а д д о к** (Fluorothene. H o n i s h J. K., M a d d o c k B. H.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 552, 554—556 (англ.)

Описана технология переработки флуоротена (политрифторхлорэтилен) методом непрерывного выдавливания для изготовления пленки и нанесения кабельной изоляции. Приведены расчетные номограммы. Л. Песин

52745. **Политрифторхлорэтилен. Д ж у п а** (Polytrifluorochloroethylene. J u p a J. A.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 556, 558, 560 (англ.)

Описаны оборудование (червячный пресс, мундштук) и технология переработки политрифторхлорэтилена

методом непрерывного выдавливания (произ-во труб и нанесение кабельной изоляции). Л. Песин

52746. **Практика выдавливания труб из пластических масс.** Шенкель (Erfahrungen beim Spritzen von Kunststofrohren. Schenkel Gerhard), Kunststoffe, 1955, 45, № 10, 486—490 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны различные методы центрирования и калибровки труб, их преимущества и недостатки. Отмечены опасность разложения термопластичных материалов, в особенности поливинилхлорида, если центрирование производится посредством перемещения дорна или мундштука, и неизбежность внутренних напряжений в результате охлаждения. Описан новый способ произ-ва труб, в частности из поливинилхлорида, в котором центрирование и калибровка нераздельно связаны. В этом случае центрирование производится не перемещением дорна или мундштука, а перемещением калибрующей головки, подвижно соединенной с головкой для выдавливания. Приведена схема этого устройства. Подробно рассмотрен метод контроля размеров изготовляемой трубы, концентричности наружной и внутренней поверхности, толщины стенок, а также новый метод контроля с помощью радиоактивного излучения и приведены схемы подобных устройств. Е. Хургин

52747. **Полистирол.** Тейер (Polystyrene. Thayer Gordon B.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, 33, № 1A, 476, 478, 480 (англ.)

Рассмотрены вопросы, связанные с подбором оптимальных параметров при литье под давлением полистирола: замер давления в формах, трение пластика о стенки формы, смазка пластика, размеры литников, применение предварительной пластикации и весовой дозировки. Л. Песин

52748. **Политрифторхлорэтилен.** Джупа (Polytrifluorochloroethylene. Jupa J. A.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, 33, № 1A, 464—465, 468 (англ.)

Описана техника переработки политрифторхлорэтилена методом литья под давлением, а также компрессионного формования. Л. Песин

52749. **Литье под давлением и литьевое прессование жесткого поливинилхлорида.** Вик, Кениг (Spritzgießen und Spritzpressen von Hart — PVC. Zur Verarbeitung von weichmacherfreien Polymerisaten halogenhaltiger Vinylverbindungen. Wick G., König H.), Kunststoffe, 1955, 45, № 10, 425—428 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для устранения трудностей (т-ра переработки близка к т-ре разложения), возникающих при переработке поливинилхлорида (I) без пластификаторов в изделия на машинах, работающих по периодич. режиму (литьевые машины, прессы для литьевого прессования), предложен режим литья под давлением, при котором материал в цилиндре литьевой машины нагревается на 10—20° ниже т-ры, при которой I легко течет. Эта т-ра достигается при продавливании материала через канал или каналы, сечение которых на 50—75% меньше первоначального, а длина в 2—5 раз больше диаметра начального сечения. Уд. давление при этом выше 1500 *кг/см*^{2}. После этого сужения материал проходит через сопло в литьевую пресс-форму с т-рой 40—60°. При таком методе работы I находится при т-ре легкого течения лишь весьма незначительное время, на пути от суженного сечения до прессформы, благодаря чему опасность разложения почти исключается. При литьевом прессовании материал непрерывно пластицируют на червячном прессе до т-ры, при которой он только способен течь; оттуда он поступает в цилиндр, нагретый до т-ры легкого течения; этот цилиндр ставят на прессформу, нагреваемую вне пресса до той же т-ры; назначение пресса состоит только в передавливании материала из цилиндра в прессформу; охлаждение прессформы производится вне пресса до тех пор, пока не затвердеет наружная корка изделия, после чего изделие вынимается из формы и поступает в ванну со ступенчато-меняющейся т-рой для медленного охлаждения. Такой порядок работы требует применения нескольких прессформ и осуществления непрерывного такта, напр., с помощью карусельного стола пресса. Е. Хургин

52750. **Производство пленки на червячных прессах методом выдувания.** Шенкель (Entwicklung und Erfahrungen in der Herstellung von Blasfolien. Schenkel G.), Plastica, 1955, 8, № 8, 396—400 (нем.; рез. англ., франц.)

Описано три метода произ-ва пленки, отличающиеся направлением выхода выдуваемого шланга (трубы) из головки червячного пресса (вертикально вниз, вертикально вверх, горизонтально). Указаны преимущества и недостатки каждого метода. Даны рекомендации в отношении характера помещения (двери, окна, отопление, полы и др.) для монтажа этих установок. Е. Хургин

52751. **Соображения по технике формования под вакуумом.** Матулат, Пихт (Technische Betrachtungen zur Vakuumverformung. Matulat Gerhard, Picht Horst), Kunststoffe, 1955, 45, № 10, 484—485 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Указаны причины возможного брака изделий при формовании под вакуумом и пути их устранения (содержать помещения, в которых производится формование, в исключительной чистоте; хранить на складе листы пластического материала, переложенными тонкой бумагой; в случае, если применяется предварительный подогрев вне машины для формования, каждый лист материала подогревать отдельно, следить за тем, чтобы листы не были перегреты перед формованием; применять для изготовления форм материал, который после обработки был бы совершенно гладок, без оспин, раковин; особое внимание обращать на правильность расположения и размер каналов для отсоса. Описан метод двухступенчатого формования, который может быть с успехом применен для произ-ва крупных и сложных по конфигурации изделий. Е. Хургин

52752. **Формование под вакуумом термопластов.** Клейнер (Vakuumforming av termoplast. Kleiner Lorenz), Plastvärlden, 1955, 5, № 12, 224, 226 (швед.)

Описано формование под вакуумом жесткого поливинилхлорида, высокопрочного полистирола, пластмасс на основе ацетилцеллюлозы, ацетобутирата целлюлозы, полиакрилатов, полиэтилена, полиэфиров. Л. Песин

52753. **Технология формования термопластичных материалов под вакуумом.** Страттон (Zur Technologie der Vakuum Formung. Stratten Bowman Jr.), Kunststoffe, 1955, 45, № 8, 360—363 (нем.; рез. англ. франц., исп.)

Описаны требования технологии формования, а также даны практич. указания по технике формования, контролю процесса и применяемым термопластичным материалам. Е. Хургин

52754. **Армирующие материалы для слоистых пластиков.** Мейнс (Sheet reinforcements. Mains G. H.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, 33, № 1A, 298, 300, 302—303 (англ.)

Обзор материалов (целлюлозная и асбестовая бумага, хлопчатобумажные, асбестовые, стеклянные, шелковые, найлоновые и другие ткани, древесный шпон и маты из стекловолокна, хлопка и асбеста), применяемых для армирования слоистых пластиков. С. Иофе

52755. **Смолы, формуемые при низком давлении. Свойства и области применения эпоксидных, полиэфирных и других смол.** Гото, Янагихара

(低壓成型樹脂の進歩—— ポリエステル，エポキシ樹脂等の特性と應用——後藤憲三,柳原光太郎），電氣學會雜誌, Дэнки гаккай дзасси, J. Inst. Electr. Engrs Japan, 1955, 75, № 11, 1397—1407 (японск.)

Обзор свойств, областей применения и методов формования слоистых пластиков, изготовленных на основе полиэфирных, эпоксидных и фенольных смол. Библ. 37 назв. В. Иоффе.

52756. О физико-механических свойствах древеснослоистых пластиков. Шейдин И. А., Ракин А. Г., Демидова Л. А., Деревообрабат. пром-сть, 1955, № 9, 12—15

Сравниваются свойства нового древеснослоистого пластика ДСП-КБ, содержащего пониженное кол-во (4—5%) смолы (РЖХим, 1956, 41255), со свойствами древеснослоистого пластика ДСП-Б (дельта-древесина) с обычным для этого материала содержанием смолы. Показано, что механич. свойства и водостойкость ДСП-КБ ниже, чем ДСП-Б. Л. Коршун

52757. Стеклопластики.— (Glasfaser und Kunststoff.—), Kunststoffe, 1955, 45, № 10, 495—499 (нем.)

Описаны различные виды непрерывного и штапельного стекловолокна с их обозначением по германской и американской номенклатуре и указаны основные области их применения. Приведен перечень изделий, изготовляемых из стеклопластиков (СП) в различных отраслях народного хоз-ва: в строительстве, в электротехнич., авиационной, машиностроительной и судостроительной пром-сти, в произ-ве резервуаров и различных емкостей, труб и профилированных балок, мебели, спортивных принадлежностей, предметов домашнего обихода и других изделий различного назначения. Для десяти видов промышленных стеклотканей даны основные показатели (исходные нити и их кручение, плотность по основе и утку, толщина, вес, переплетение и др.). Показаны физ.-мех. свойства СП на полиэфирной смоле по сравнению со свойствами конструкционных сталей и алюминиевых сплавов. Дана таблица пороков, получающихся при переработке СП, с указанием причин их возникновения и способов их устранения. С. Иофе

52758. Механические свойства стеклянных волокон, применяемых для производства стеклопластиков. Яблоков (Propriétés mécaniques des fils de verre utilisés dans les stratifiés. Iablokoff A.-Kh.); Rech. aéronaut., 1955, № 48, 39—49 (франц.)

Изучались вопросы, связанные с прочностью первичных стеклянных нитей (из 200 элементарных волокон): разброс показаний прочности на растяжение; выбор длины испытуемой нити; аппаратура и методика определения прочности на растяжение; влияние степени пропитки на прочность нитей (замасленных и после их термич. обработки); определение свойств нитей путем измерения кажущегося модуля упругости волокна; определение одновременности разрыва волокон в нити: влияние числа кручения на 1 *м* на упругость нити; определение влияния упругих связей между волокнами на их сопротивление растяжению. На основании новых методов определения свойств стеклянных нитей путем измерения кажущегося модуля упругости E^1 (при величине напряжения, отнесенной к общему сечению нити), высказано предположение о роли и значении упругих связей между волокнами на повышение механич. свойства стеклонити. В то время как нити основы, хорошо пропитанные латексом, имеют фактич. модуль упругости 8500 *кг/мм²* при сопротивлении волокна растяжению 285 *кг/мм²*, эти же нити после термич. обработки ткани имеют прочность волокна на растяжение 75 *кг/мм²* при кажущемся модуле упругости, не превышающем 4000 *кг/мм²*. Это доказывает, что фактич. условия произ-ва стеклопластиков, в особенности первичных нитей, из которых изготовляются стеклонити, еще далеки от оптимальных. Для получения высокопрочных стеклопластиков необходимо: тщательно удалить замасливатель из стеклоткани; обеспечить гибкую и прочную связь между элементарными волокнами; максимально повысить адгезию связующих к стекловолокну. С. Иофе

52759. Применение стекломатов с механически связанными волокнами для армирования стеклопластиков. Калхун (Mechanically bonded fibre glass mat for plastic reinforcement. Calhoun L. M.), Austral. Plastics, 1955, 11, № 118, 7, 9—11, 13, 15—16 (англ.)

Стекломаты (СМ), в которых волокна связаны между собой чисто механически, а не смолой, обладают рядом преимуществ: прочным сцеплением волокон, хорошей смачиваемостью различными смолами и возможностью изменять вес в широких пределах (от 610 до 3050 *г/м²*). В промышленном масштабе выпускаются три вида СМ: «Format», «Rovmat», «Fabmat». Первый вид СМ представляет собой нарезанную ровницу, механически закрепленную на подложке из тонкого мата. Второй вид является высокопрочным однонаправленным СМ из непрерывных прядей ровницы, равномерно распределенных на подложке из нарезанной ровницы (на 1 *см* приходится 120 однонаправленных нитей). Третий вид СМ — нарезанная ровница, механически закрепленная на подложке из стеклянной ткани. Для лучшего сочетания стекловолокна со смолами СМ предварительно обрабатывают воланами или силанами. Формование изделий из пропитанных СМ, в зависимости от их назначения, производится: контактным способом, в резиновых мешках, металлич. формах или диффузионным способом. Приведены основные правила, которыми следует руководствоваться при формовании изделий из МС. С. Иофе

52760. Исследование стеклопластиков в поляризованном свете. Хорридж (A polarized light studyof glass fibre laminates. Horridge G. A.), Brit. J. Appl. Phys., 1955, 6, № 9, 314—319 (англ.)

Изучалось взаимодействие между стеклянными волокнами (СВ) и смолой наряду с анализом фотоупругости анизотропных материалов, применяемых для конструкционных целей. Получение стеклопластика (СП), достаточно прозрачного для фотоупругих исследований, потребовало соблюдения особых условий: поверхность деталей формы хорошо очищалась; стеклоткань обрабатывалась винилдихлорсиланом после выжигания из нее замасливателя; показатель преломления смолы (Marco 28C) был достаточно близок к показателю преломления СВ; газы, растворенные в смоле, удалялись под вакуумом. Описана техника формования СП. Результаты исследований показывают, что разность хода на единицу напряжения не зависит от ориентации СВ по отношению к испытываемому образцу. Модуль Юнга слоистого СП изменяется от $0{,}052\times10^6$ *кг/см²* — для направления под углом в 45°— до $0{,}21\times10^6$ *кг/см²*— для продольного направления; при данном фотоупругом эффекте нагрузки обратно пропорциональны этим величинам. В образцах, изготовленных в указанных выше условиях, получается в среднем разность хода в 1000 Å на 0,5% напряжений для СП толщиной 6,35 *мм*. Двойное лучепреломление напряженной смолы зависит в значительной степени от условий ее приготовления: процент катализатора, т-ры, скорости отверждения и др. Проведены опыты по определению посредством поляризационного микроскопа изменений, происходящих в СП под нагрузкой; при этом можно было обнаружить мельчайшие трещины, образующиеся между смолой и СВ: напряжения, при которых получаются такие трещины (280 *кг/см²*), значительно меньше нормальных рабочих напряжений и составляют $\sim^1/_{10}$ максим. напряжений. Косвенным путем показано, что ползучесть СП зависит от ориентации СВ по отношению к направлению напряжений. С. Иофе

52761. **Формование стеклопластиков.** Бруккер, Леви, Готлиб, Стейнман, Олеский (Molding reinforced plastics. Brucker M., Levy P., Gottlieb S., Steinman R., Oleesky S. S.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 393—394, 396, 398—399 (англ.)

Обзор свойств и применения стеклопластиков. Отмечено, в частности, что разработаны новые виды связующих (водн. эмульсия акрилатного типа, модифицированная фенольная смола) и стеклопластики на их основе. Кратко описаны усовершенствования различных способов формования. С. Иофе

52762. **Стеклопластики.** Гран-д'Отвиль (Fibres de verre + plastic = vetroplastic. Grand d'Hauteville E.), Bull. techn. Suisse romande, 1955, **81**, № 21-22, 421—425 (франц.)

Кратко рассмотрены способы формования стеклопластиков. Дана характеристика отдельных видов стекловолокнистых материалов, применяемых в произ-ве стеклопластиков, и способов подготовки их для повышения адгезии смолы к стекловолокну. С. Иофе

52763. **Применение полиэфирных смол при формовании на холоду армированных пластиков.** Монако (Le resine poliestere nello stampaggio a freddo dei plastici rinforzati. Monaco U.), Mater. plastiche, 1955, **21**, № 10, 833—844 (итал.)

Обзор методов холодного формования стеклопластиков на основе полиэфирных смол. И. Рез.

52764. **Формованные стеклопластики с постоянными физико-механическими свойствами.** — (Consistency in glass-reinforced mouldings.—), Brit. Plastics, 1955, **28**, № 12, 480—483 (англ.)

Разработана технология формования авиационных деталей из стеклопластиков, при которой сводится к минимуму влияние влаги и воздушных включений. При этом процессе катализированная смола инжектируется в закрытую спаренную форму (Ф), в которую предварительно загружено определенное кол-во материала из непрерывного стекловолокна; связующее вводится в Ф при пониженном давлении; остаток воздуха удаляется вакуумированием из Ф, затем подающие и выводящие вентили закрываются, и изделие отверждается обычным способом. Описаны модель установки для формования и способ изготовления Ф, показаны образцы деталей, изготовленных таким способом. Этот способ обеспечивает небольшой разброс значений величин прочности, плотности и жесткости изделий. Отмечается, что наряду с этим должно быть обращено внимание на постоянство значений характеристик усталости и ползучести материала. С. Иофе

52765. **Некоторые практические данные об армированных стеклопластиках для авиационных конструкций.** Шликельман (Renforcement des structures d'avions á l'aide de plastiques. Schliekelmann R. J.), Techn. et sci. aéronaut., 1955, № 4, 234—240 (англ.)

Приведены механич. характеристики стеклопластиков (I) на основе стеклотканей различного переплетения и полиэфирных смол. Дана зависимость сопротивления изгибу, модуля упругости при изгибе и коэф. жесткости I от направления волокон, содержания в них стекла и их уд. веса. Эти данные сопоставлены с аналогичными характеристиками для дюралюминия. Показана возможность изготовления отдельных деталей самолета из I. С. Иофе

52766. **Корпуса электронно-счетных машин из стеклопластика в сочетании с винипластом.** Рейнолдс, Челлис (Vinyl plus reinforced plastics. Reynolds F. W., Chellis L. N.), Mod. Plast., 1955, **33**, № 4, 115, 118, 120—122, 124, 228, 230, 232 (англ.)

Сочетание стеклопластика (I) с винипластом (II) позволяет получать материал для изготовления корпусов электронно-счетных машин, что дает ряд преимуществ (уменьшение веса, устойчивость к образованию вмятин и царапин, уменьшению шума при работе, улучшение склейки, снижение стоимости изготовления, повышение огнестойкости и сопротивления истиранию) по сравнению с корпусами из штампованной стали или из II со стальными листами. Основными недостатками II, армированного I, являются низкая теплоотдача и необходимость обеспечения условий устранения радиопомех. С. Иофе

52767. **Сосуды высокого давления из армированных стеклопластиков для военно-химических целей.** Раун (Reinforced plastics pressure vessels for chemical corps applicatons. Raun Milton A.), Mod. Plast, 1955, **33**, № 4, 146, 148, 150, 154—156, 236, 237 (англ.)

В США в 1952 г. было закончено исследование вопроса о применении армированных стеклопластиков (I) для изготовления сосудов высокого давления (СВД) с целью выяснения возможности их использования в произ-ве портативных огнемётов. В результате этого исследования установлено, что СВД из I не корродируют, лучше защищают огнеметчика и могут дать значительную экономию в весе по сравнению с металлич. СВД одинаковой емкости. Разработаны технич. требования на СВД сферич. и цилиндрич. формы и определены отдельные области их применения. Намечены мероприятия по изучению ориентации стеклянного волокна, ровницы, матов и тканей в СВД, а также по применению различных связующих для стекловолокна и по разработке металлич. и других фланцев и соединений для СВД. Для сферич. СВД установлены следующие технич. требования: емк. 3657 *см*^{3}, максим. диам. 198 *мм*, рабочее давл. 140 *кг/см*^{2}, давление при испытании 245 *кГ/см*^{2}, разрушающее давл. 420 *кГ/см*^{2}, диаметр соединительной трубки 25,4 *мм*. Кроме того, СВД должны давать снижение веса $\geqslant$25% по сравнению с металлич., которые весят 2,72 *кг*, не разрушаться при попадании в них снарядов калибра 7,6 или 12,7 *мм* и выдерживать 2000 циклов при давл. 175 *кГ/см*^{2} и т-рах от —40 до +71°. Описаны условия изготовления СВД из I, их испытания на водопоглощение, герметичность, увеличение объема, прочностную усталость, а также проверки при хранении и испытания на прострел. Дан анализ зависимости деформаций от напряжения в отдельных точках сферич. СВД. Приведены результаты испытаний сосудов цилиндр. формы, предназначенных для высоких и низких давлений. С. Иофе

52768. **Гофрированные листы из стеклопластика на основе полиэфирных смол и их применение в строительстве.**— (I laminati ondulati in poliestere-vetro nell'edilizia.—), Mater plastiche, 1955, **21**, № 4, 305—308 (итал.)

Обзор физ.-мех. свойств стеклопластика и применение его в виде гофрированных листов как кровельного материала. Л. Песин

52769. **Слоистые пластики.** Скоу (Laminating. Skow Norman A.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 382,384, 386 (англ.)

Обзор произ-в технич. и декоративных слоистых пластиков (плит, стержней и труб). Л. Песин

52770. **Полистирол** — (Styrene.—), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 619-620, 622-629 (англ.)

Обзор основных промышленных марок полистирола, применяемых для произ-ва пенопластов (I). Описана технология вспенивания полистирола, клеи и лаки для полистирольных I, методы механич. обработки, лакировки, нанесения декоративных эффектов и приклейки I. Л. Песин

52771. **Полиуретановые пенопласты. Мольтопрен.** Найто (ポリウレタンフオー ム主として«モ

ルトプレン» について・内藤淳一)，プラスチックス，Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1956, 7, № 9, 16—22 (японск.)

Обзор. Библ. 12 назв. В. Иоффе

52772. **Производство и применение поропластов. Щастный** (Zur Herstellung und Anwendung von porösen Kunststoffen. Stastny Fritz). Kautschuk und Gummi, 1955, 8, № 9, 204—207 (нем.)

Обзор по произ-ву и применению поропластов на основе термореактивных смол, поливинилхлорида, полистирола, полиэтилена, силиконов, полиуретанов. И. Рез

52773. **Иониты. Керк** (Ion exchange resins. Kirk Paul F.), Mod. Plast. Encycl. issue, 1955, **33**, № 1A, 136, 138—140 (англ.)

Обзор строения основных типов катионитов и анионитов, методов их получения и применения для кондиционирования воды, в металлургич., фармацевтич. хим. и пищевой пром-сти, аналитич. химии и др. Отмечено, что в последнее время начали применять иониты в форме пленок или мембран, с помощью которых можно получать каустик, не содержащий NaCl. Л. Песин

52774. **Устойчивость к набуханию катионообменных смол, полученных из трехмеризованных линейных сульфокислот полистирола. Штах** (Quellfeste Kationenaustanscher durch Vernetzung linearer Polystyrol-sulfonsaüren. Stach Hans), Angew. Chemie, 1955, 67, № 24, 786—787 (нем.)

Приведены краткие данные о получении катионообменных смол (I), устойчивых к набуханию, на основе «сшитых» сульфокислот полистирола (II), которые можно получить сульфированием сополимера стирола с дивинилбензолом или с аналогичным дивинильным соединением. Полистирол можно превратить в трехмер обработкой полимерными альдегидами (паральдегидом, метальдегидом, полиглиоксалем) во время сульфирования хлорсульфоновой к-той или после него. I получают в виде шариков, которые обрабатывают влажным воздухом, промывают H_2SO_4, нейтрализуют и превращают в Na-соль II. Изменением кол-ва альдегида можно изменять степень сшитости II и тем самым изменять свойства I. Нагреванием II, полученного в форме шариков, с $KHSO_4$ и безводн. глицерином получают I большой емкости и с хорошей стойкостью к набуханию. С. Виноградова

52775. **Ионообмен. 2. Применение ионообменных смол в промышленности и для исследовательских целей. Хатчен** (Ion exchange. 2. Industrial and research applications. Hutcheon J. M.), Chem. and Process Engng, 1955, **36**, № 1, 5—9 (англ.)

Обзор. Библ. 44 назв. Часть 1 см. РЖХим, 1957, 17229. С. Шишкин

52776. **Теория адгезионной способности и механической прочности клеевых швов. Рива-Ляусс** (Théorie de l'adhésivité et résistance mécanique des assemblages collés. Rivat-Lahousse A.), Ind. plast. mod., 1955, 7, № 10, 37—38 (франц.)

Обзор современных взглядов на процессы склейки. Л. Песин

52777. **Клеи на основе поликонденсационных совмещенных синтетических смол. Петров Г. С.**, Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 1, М., Госхимиздат, 1955, 100—111

Обзор. Рассмотрены клеи на основе поликонденсационных смол (фенолальдегидных, карбамидных и полиэфирных) и совмещенных поликонденсационных смол (меламиномочевиноформальдегидных, мочевиномеламинополиэфирных, мочевиномеламинофенольных, а также смол, полученных совмещением феноло- и мочевиноформальдегидных смол с поливинилацеталями). Библ. 21 назв. З. Иванова

52778. **Синтетические клеи, применяемые в советской фанерной промышленности.**— (Kleje syntetyczne stosowane przez radziecki przemysl sklejkowy.—), Przem. drzewny, 1956, **7**, № 4, 9—12 (польск.)

Описаны карбамидные и фенольные клеи, применяемые в советской фанерной пром-сти, общие принципы их произ-ва и применения. Отмечено, что в польскую пром-сть следует ввести вспенивающиеся клеи на основе мочевиноформальдегидных смол, меламиновую пленку и спиртовые р-ры фенольных клеев. S. Chudzyński

52779. **Синтетические смолы для склейки металлов с металлами. Франц** (Kunststoffe zum Kleben von Metallen mit Metallen. Franz K.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1955, **81**, № 24, 709—710 (нем.)

Описано применение для склейки металлов эпоксидных смол горячего отверждения аралдит марок I, XV и XVI, которые стабильны при 20° соответственно 2 года, 1 год и 6 месяцев. Отверждение их проводят при 130° (10—14 час.) с последующей выдержкой при 200° (30 мин.). У смол аралдит холодного отверждения марок 101, 102, 103, 121 стабильность от 6 месяцев до 1 года, время отверждения после добавки отвердителя от 14 до 72 час. при 20°. Новые типы эпоксидных смол дают при комбинировании с фенолформальдегидными смолами замазки, обладающие высокой стойкостью к действию щелочей и 15%-ной HNO_3. Начало см. РЖХим, 1956, 44898. Л. Песин

52780. **Характеристика карбамидных смол, применяемых в мебельной промышленности за границей. Забродкин А. Г.**, Деревообрабат. пром-сть, 1956, № 7, 27—28

Приведены характеристики и рецептуры приготовления клеев, выпускаемых пром-стью США, Англии, Швейцарии, ГДР и Чехословакии; а также методы склейки ими древесины. Л. Песин

52781. **Формование тефлона (политетрафторэтилена) для электротехнических целей. Хиббард** (Forming teflon for electrical uses. Hibbard Robert L.), Mod. Plast., 1955, **33**, № 1, 134—136, 138—139 (англ.)

Рассмотрены конструктивные и технологич. трудности, связанные с переработкой политетрафторэтилена (I), и даны рекомендации по конструированию деталей из I, в том числе условия формования и механич. обработки, сочетание I с металлами, герметизация изделий I, миним. толщины стенок и допуски. Описаны приемы оценки качества изделий из I: стабильность формы, степень внутренних напряжений, плотность, однородность. Приведены кривые пластич. поведения I в широком пределе т-р (до 360°) и зависимости электрич. прочности I от его плотности. С. Шишкин

52782. **Применение синтетических смол в качестве термоизоляционных материалов для высоких и низких температур. Ландзерини** (L'impiego delle resine sintetiche nell'isolamento termico per alte e basse temperature. Lazzerini Renato), Calore, 1955, **26**, № 10, 455—474 (итал.)

Обзор свойств пенопластов на основе полистирольных, поливинилхлоридных, мочевиноформальдегидных, эпоксидных, полиуретановых, силиконовых, ацетилцеллюлозных, фенольных, политетрафторэтиленовых, синтетич. каучука, а также пеностекла и силикагеля. Л. Песин

52783. **Конструкция прессформ для литьевых машин. Прессформы для изделий трубчатой формы без внутренней резьбы и для изделий с металлической арматурой. Гастров** (Konstruktion von Werkzeugen für Spritzgübmaschinen. Abreibverfahren für rohrförmige Teile ohne Innengewinde und Teile mit Metalleinlagen. Gastrow Hans), Kunststoffe, 1955, **45**, № 9, 405—407 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Описаны конструкции прессформ для трубчатых изделий без внутренней резьбы с подводом литника

к внутренней поверхности изделия и для изделий с металлич. арматурой; отличительной особенностью этих прессформ являются две плоскости разъема и наличие спец. плиты для отрыва литников, непосредственно подводящих литьевой материал к изделию. Е. Хургин

52784. **Из практики эксплуатации червячных месильных прессов «Ко-Кнетер». Эшбах** (Betriebserfahrungen mit dem Ko-Kneter. Aeschbach J.), Kunststoffe, 1955, 45, № 10, 456—460 (нем.; рез. англ., исп.)

Описаны дополнения и усовершенствования (применение ступенчатых валов, устройство в валу двух зон обогрева вместо одной, оснащение машины механич. питательным устройством, усовершенствование схемы обогрева, оснащение машины грануляторами различных систем), внесенные в конструкцию червячных месильных прессов «Ко-Кнетер». Практика эксплуатации этих машин показала, что они могут быть использованы для смешения, разминания и пластикации, но не для выдавливания изделий из термопластичных материалов. Е. Хургин

52785. **Смесители и вальцы для холодной переработки намазочных паст из пластмасс. Бауэр** (Mischmaschinen und Walzwerke für die Kaltverarbeitung von Kunststoff-Streichpasten. Bauer), Chemiker-Ztg., 1955, 79, № 19, 674—675 (нем.; рез. англ.)

Описана переработка порошковых пластмасс с пластификаторами и красителями в планетарных смесителях с лопастями различной формы в зависимости от консистенции материала. Эти лопасти обеспечивают съем материала со стенок и дна, не оставляя в смесителе никаких мертвых зон. Конечная переработка паст производится на трехвалковых вальцах с фрикцией и охлаждением валков в целях отвода образующегося тепла. Они обеспечивают хорошее растирание продукта; благодаря охлаждению исключается возможность желатинизации продукта на поверхности валков. Е. Хургин

52786. **Применение металлоискательных приборов в промышленности пластмасс.**— (Metallsuchgeräte in der Kunststoffindustrie.—), Gummi und Asbest, 1955, 8, № 11, 603—604 (нем.)

Описан электронный металлоискательный прибор (обнаруживающий как черные, так и цветные металлы), применяемый в пром-сти пластмасс с целью предохранения от повреждения каландров, червячных прессов и другого оборудования. Л. Песин

52787. **Сварка пластических масс. Фрей-Ишер** (Das Schweissen von Kunststoffen. Frei-Ischer E.), Technica, 1955, 4, №21, 1029—1034; № 22, 1119—1122 (нем.)

Рассмотрена сварка (С) с применением струи горячего газа в качестве теплоносителя. Даны указания по подготовке сварочного шва встык, присадочного материала и технологии С. Рассмотрены методы С термопластичных материалов: 1) Контактная С, в которой нагрев свариваемых материалов производится соприкосновением с ними нагретого инструмента (клин, плита, утюг). Описан применяемый инструмент и технология С: т-ра, давление, скорость, а также метод С труб встык. 2) С ВЧ-токами: описан принцип С, уточнено понятие импульсной С, при которой электроды служат не только для нагрева, но и для охлаждения шва. 3) С трением. В общих чертах описана технология С. 4) Огневая С. Это наименее совершенный вид С, описан очень кратко и употребляется редко. Е. Хургин

52788. **Оборудование для ВЧ-сварки. Пти, Годен** (Outillages pour soudure haute — fréquence. Petit J., Godin R.), Ind. plast. mod., 1955, 7, № 10, 22—23; 1956, 8, № 1, 25—27 (франц.)

Описано приспособление, аппаратура и электроды для точечной сварки изделий из поливинилхлорида, а также технология сварки запоров (молний) в изделиях из поливинилхлорида. Л. Песин

52789. **Пластмассы, смолы и краски. Паркс** (Plastics, resins and paints. Parks Lloyd E.), SPE Journal, 1955, 11, № 10, 19—24 (англ.)

Описаны основные свойства термопластов (полиэтилена, полистирола, поливинилхлорида, поливинилацетата, полиакрилатов и полиметакрилатов и их сополимеров, триацетата, ацетобутирата целлюлозы и этилцеллюлозы) и термореактивных пластиков (фенольных и полиэфирных). Рассмотрены требования, предъявляемые к лакокрасочным покрытиям для пластмасс, и отмечена необходимость подбора для лаков и эмалей р-рителей с учетом их возможного воздействия на пластики. Описано нанесение на пластики декоративных лакокрасочных покрытий методом «шелкового сита». С. Шишкин

52790. **Окраска полиэтилена и краска для печатания на полиэтилене. Танигути** (ポリエチレン印刷とインキ．谷口治孝), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1955, 6, № 10, 60—64 (японск.)

Рассмотрены различные методы нанесения окраски на полиэтиленовые пленки, а также применяемые краски. В. Иоффе

52791 К. **Введение в химию и технологию пластических масс. Рунге** (Wstęp do chemii i technologii tworzyw sztucznych. Runge Franz. Tlum.z niem., Warszawa, Państw. Wydawn. Nauk., 1956, 184 s., il., 18 zł) (польск.)

52792 К. **Справочник по полимерам: синтетические волокна, пластмассы и каучуки. Рофф** (Fibres, plastics and rubbers: a handbook of common polymers. Poff William John. London. Butterworth's Scient. Publ., 1956, XVI, 400 pp., ill., 63 sh.) (англ.)

52793 К. **Пластические массы. Учебное пособие для химико-технологических училищ. Павлик, Венгель** (Plastické hmoty. Pomocná kn. pro chem. školy prům. Pavlík Miloslav, Węgiel Jan. Praha, SNTL, 1955, 376, 3 s., il., 26, 40 Kčs) (чешск.)

52794 К. **Фторопласты. Чегодаев Д. Д. Л.**, Госхимиздат, 1956, 86 стр., илл., 2 р. 30 к.

52795 П. **Способ непрерывной сополимеризации** (Verfahren zur stetigen Mischpolymerisation) [Standard Oil Development Co.]. Пат. ФРГ 936719, 22.12.55

Способ сополимеризации алифатич. моноолефинов (содержащих в молекуле 4—8 атомов С, напр. изобутилена) и 40—70 вес.% циклич. моноолефинов в присутствии катализатора Фриделя — Крафтса и разбавителя при т-ре от —12 до —107° (напр., при —73° или при —96°) отличается тем, что компоненты непрерывно смешивают в первом аппарате, где происходит частичная полимеризация; далее продукты р-ции проводят через ряд аппаратов до получения конечного продукта с желаемой степенью полимеризации. В качестве циклич. моноолефинов используют винилароматич. соединения, напр. стирол или его моно-, диалкилили галоидопроизводные, инден, кумарон, α-винилнафталин или -дигидронафталин. В качестве катализаторов применяют галогениды металлов, BF_3, активированный BF_3, $AlCl_3$, $TiCl_4$ или комплекс из алкоголята и хлорида алюминия. Для разбавления и охлаждения смеси в процессе сополимеризации используют пропан, этан, этилен, метилхлорид, жидкую или твердую CO_2. Катализатор растворяют в низших алкилгалогенидах или в низкомолекулярных, свободных от серы насыщ. углеводородах или их смесях. Кол-во вводимого р-рителя составляет 100—500 об.% от сополимеризующихся в-в. Напр., в процессе непрерывной сополимеризации конверсия в первом аппарате достигает 20—70% (или 40—60%); в последнем аппарате конверсия составляет 97—100%. Катализатор можно

вводить в каждый аппарат, причем на каждой последующей стадии в аппараты вводят катализатор в кол-ве, не меньшем, чем на первой стадии. Б. Киселев

52796 П. Облучение полимеров (Irradiation of polymers) [General Electric Co.]. Австрал. пат. 166835, 23.02.56

Для улучшения свойств и модификации полиэтилена, галогенированного и хлорсульфированного полиэтиленов и их смесей их облучают электронами высокой энергии. Я. Кантор

52797 П. Процесс полимеризации в присутствии боргидридов металлов и металлов Va-группы. Филд, Феллер (Polymerization process with group V-A metal and metal borohydride catalyst. Field Edmund, Feller Morris) [Standard Oil Co.] Пат. США 2728757, 27.12.55

Полиэтилен с мол. в. ⩾300 получают полимеризацией этилена при 75—325° в присутствии боргидридов щел. металлов и окислов металлов Va-группы. А. Дабагова

52798 П. Усовершенствованный способ выделения полиэтилена в процессе полимеризации этилена. Рассум, Хатч, Уэйсман (Improved product separation in ethylene polymerization process. Russum Leonard W., Hatch Robert L., Weisemann Gert H.) [Standard Oil Co.]. Пат. США 2728753, 27.12.55

Твердый полиэтилен получают полимеризацией, проводимой в этиленовой фазе, в реакторе, под давл. 280—1400 *кГ/см²* в присутствии инициатора перекисного типа. Суспензию полимера в этилене выводят из реактора эжектированием струей воды, введенной в суспензию под давлением. Воду вводят в таком кол-ве и с такой скоростью, при которых происходит турбулентное перемешивание суспензии с водой и получается смесь трех фаз — воды, этилена и полимера. Этилен отделяют от воды и полимера в центробежном сепараторе и возвращают в реактор под давлением, которое определяется эжектирующей струей воды. А. Дабагова

52799 П. Стабилизированный полиэтилен (Stabilized polyethylene compositions) [Monsanto Chemical Co.]. Австрал. пат. 201160, 29.03.56

Полиэтилен содержит небольшое кол-во сульфида диалкилфенола. А. Жданов

52800 П. Омыление разветвленных полимеров. Уидерхорн, Мак-Доналд, Клейбаккер (Saponification of «popcorn» polymers. Wiederhorn Norman M., MacDonald Theresa L., Kleibacker. Wilson M.) [United Shoe Machinery Corp.]. Пат. США 2734893, 14.02.56

Способ получения высокомолекулярных цепных полимеров состоит в том, что стирол или другой мономер (*o*-хлорстирол, α-винилнафталин, бутадиен, изопрен, метил-, этил-, *н*-пропил-, *н*-бутил-, *н*-октил- или лаурилметакрилат или их смеси) смешивают с 0,5—10 % нерастворимого окисленного высыхающего масла, напр. тунгового, содержащего инициирующие полимеризацию перекисные группировки, и ведут полимеризацию при т-ре ⩽150° в отсутствие растворимых катализаторов (К), получая нерастворимый разветвленный полимер, состоящий из линейных цепей, соединенных с вышеназванным К; полимер выделяют из смеси и омыляют К для отделения линейных цепей полимера. Напр., пленку тунгового масла толщиной 3 *мм* сушат 8 недель на солнце, многократно экстрагируют бензолом и размалывают в смеси с сухим льдом в порошок дисперсностью 60 меш. Полимеризацию стирола в присутствии 5% такого К ведут в запаянном стеклянном сосуде под азотом при 90° в течение 8 час. Продукт содержит нерастворимую и растворимую фракции в соотношении ∼ 5 : 1. После отмывки растворимой фракции бензолом нерастворимый полимер кипятят 24 час. в смеси равных кол-в ксилола и бутанола с NaOH, взятым в кол-ве, равном по весу примененному К, после чего подкисляют конц. HCl, осаждают полимер из р-ра метанолом, растворяют в бензоле и снова осаждают. Вискозиметрически определен мол. в. 480 000; в растворимой фракции 720 000. В присутствии 2,5% К и полимеризации при 45° в течение 37 час. нерастворимая и растворимая фракции дали полимер с мол. в. 2 240 000 и 2 450 000, соответственно. Получение полимеров с таким высоким мол. весом обычно достигается лишь при условии крайне медленной полимеризации в отсутствие К при ∼20°. В. Пахомов

52801 П. Пленки, их состав и способ получения. Андервуд, Фуллер (Pellicules, compositions et procédé pour leur fabrication. Underwood William Frederick, Fuller Edward Deering) [The Visking Corp.]. Франц. пат. 1108656, 16.01.56

Пленка, непроницаемая для водяных паров, состоит из 95—60% полиэтилена с уд. в. 0,91—0,925 и 5—40% разветвленного полиэтилена с уд. в. 0,94, в молекуле которого содержатся только ничтожные следы кислорода и карбонильных групп. Молекула разветвленного полиэтилена имеет у каждого седьмого атома С главной цепи ответвление, содержащее ⩾ 6 атомов С. Пленки формуют из расплавленного исходного материала литьем под давлением. М. Фишбейн

52802 П. Способ полимеризации пропилена. Фонтана, Облад, Киддер (Propylene polymerization process. Fontana Celeste M., Oblad Alex G., Kidder Glenn A.) [Socony Mobil Oil Co. Inc.]. Канад. пат. 517929, 25.10.55

Способ получения полипропилена с вязкостью 30—10 000 сек. при 99° по Сэйболту состоит в том, что смесь пропилена, $AlBr_3$ в виде р-ра в неполимеризуемом углеводороде, напр. пропане, и промотора (HBr, бромированного алифатич. углеводорода, имеющего ⩾ 3 атомов С или соединений, выделяющих HBr в условиях р-ции) вводят в зону полимеризации в таких соотношениях, что в ходе р-ции мол. соотношения между промотором и растворенным $AlBr_3$ равны 0,2—5, а скорость подачи пропилена в зону полимеризации не превышает 2 моля в 1 мин. на 1 моль растворенного $AlBr_3$. Вязкость получаемого полимера изменяется с т-рой менее, чем это дано ур-нием: $m = 3{,}850 - 1{,}794W$, где $m = [\lg\lg(\eta_{T_1} + 0{,}8) - \lg\lg(\eta_{T_2} + 0{,}8)]/(\lg T_2 - \lg T_1)$, $W = \lg\lg(\eta_{T_1} + 0{,}8)$, $T_1 = 559{,}7$, $T_2 = 669{,}7$, а η_{T_1} и η_{T_2} — вязкость в *сст* при 37,5° и 99° соответственно. В. Пахомов

52803 П. Композиция для подшипников, содержащая политетрафторэтилен. Уайт (Bearing compositions containing polytetrafluoroethylene. White Hobart S.) [United States of America as represented by the Secretary of the Navy]. Пат. США 2715617, 16.08.55

Композиция состоит из гомог. прессованной смеси 10—60 вес.% порошкообразного политетрафторэтилена и молибдена, вольфрама или их смеси. Б. Киселев

52804 П. Коагуляция неэластичных полимеров. Моррис (Coagulation of non-elastic polymers. Morris Elton K.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 515708, 16.08.55

Способ коагуляции быстро осаждающихся латексов неэластичного (по сравнению с каучуком) сополимера винилиденхлорида с соединением, содержащим одну этиленовую связь (напр., винилхлоридом или акрилонитрилом), состоит в том, что струю латекса с диаметром частиц 0,051—5,08 *мм* вводят в избыток жидкого коагулятора и затем отмывают коагулюм водой, не содержащей механич. загрязнений, от водорастворимых примесей. Полимер выпадает в виде волокнистых ча-

стиц, не содержащих окклюдированной воды и водорастворимых примесей А. Дабагова

52805 П. Способ получения пластмасс с цветным узором из поливинилхлорида и его сополимеров. **Бёкль** (Verfahren zur. Herstellung von farbig gemusterten thermoplastischen Kunststoffen, insbesondere aus Polyvinylchlorid und seinen Mischpolymerisaten. Böckl Norbert). Пат. ФРГ 915151, 15.07.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6154 (нем.).]

Поливинилхлорид или его сополимеры смешивают при нагревании с пластификаторами, красителями и наполнителями, измельчают, смешивают с аналогичным материалом другой окраски и смесь нагревают до образования гомогенной желатинированной массы. Пленки, пластины и т. п. изделия получают формованием пластика при повышенных т-ре и давлении с последующей дальнейшей желатинизацией. Я. Кантор

52806 П. Способ получения поливинилового спирта. **Стеффенссен, Йонсен, Йонсен** (Verfahren zur Herstellung von Polyvinylalkohol. Steffenssen Otto, Johnsen Henry, Johnsen Reidar) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Пат. ФРГ 948087. 30.08.56

Способ отличается тем, что поливинилформиат обрабатывают высококонц. жидким, газообразным или растворенным NH_3 (конц-ия $\geqslant 80\%$) и образующийся поливиниловый спирт отделяют от формамида. Для выделения полимера из реакционной смеси можно применять осадители или отгонять побочные продукты. Р-цию можно проводить в среде низшего алифатич. спирта (CH_3OH) при 0—40°. Напр., 60 *г* поливинилформиата и 190 *г* NH_3 помещают в автоклав, выдерживают ~45 мин. при ~20°, охлаждают ниже т-ры кипения содержимого автоклава, вводят 110 *г* CH_3OH, отфильтровывают выпавший поливиниловый спирт и промывают его CH_3OH. Полимер практически не содержит сложноэфирных групп и полностью растворяется в воде, образуя прозрачные р-ры. А. Жданов

52807 П. Способ получения высоковязкого водорастворимого поливинилового спирта. **Штарк, Штарк** (Verfahren zur Herstellung hochviskoslöslicher Polyvinylalkohole. Starck Werner, Starck Hans) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 946848, 9.08.56

Способ получения поливинилового спирта, образующего 4%-ные водн. р-ры с вязкостью >140 *спуаз* при 20°, отличается тем, что омыляют поливинилацетат, полученный полимеризацией в суспензии, эмульсии или блоке в присутствии $\geqslant 0,8\%$ перекиси олеила. Напр., в 250 вес. ч. винилацетата растворяют 4,8 ч. перекиси олеила. 30 объемн. ч. смеси кипятят с обратным холодильником и постепенно вводят в течение 4 час. остальную часть р-ра. Через 12 час. нагревания при 70—80° полимеризация заканчивается и небольшое кол-во непрореагировавшего винилацетата отгоняют в вакууме. 70 вес. ч. полученного полимера ($K_w = 63$) растворяют в 400 вес. ч. CH_3OH и вводят р-р в течение 45 мин. в кипящую смесь 225 вес. ч. CH_3OH и 4,5 вес. ч. 20%-ного р-ра NaOH в CH_3OH. Смесь кипятят 15 час., отфильтровывают поливиниловый спирт (35 вес. ч.), промывают его CH_3OH и сушат в вакууме. Полученный поливиниловый спирт легко растворяется в теплой воде и имеет $K_w = 76$. 4%-ный водн. р-р его имеет вязкость 580 *спуаз* при 20°. В другом примере описана полимеризация винилацетата в суспензии с последующим гидролизом полимеризата по аналогичной методике. А. Жданов

52808 П. Метод получения синтетических смолоподобных продуктов полимеризации (Process for the production of synthetic resinlike polymerization products) [Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt Vorm. Roessler]. Англ. пат. 733996, 20.07.55

Полимеры получают полимеризацией в блоке или р-ре (в среде ксилола) мономерных продуктов конденсации α,β-ненасыщ. альдегидов (напр., акролеина) с насыщ. алифатич. спиртами, имеющими $\geqslant 2$ метилольных групп, связанных с атомом C (напр., с глицерином или пентаэритритом). По одному из вариантов метода продукт конденсации полимеризуют в присутствии одного из катализаторов, добавляют другой мономер и завершают полимеризацию при необходимости в присутствии другого катализатора. В качестве катализаторов используют, напр., азоизобутиронитрил, соли диазотированного *п*-нитроанилина или 6-бензоиламино-4-метокси-N-толуидина, диазотиоэфиры (4-метилбензолдиазомеркапто-2-нафталин), этоксид BF_3, перекись бензоила (I) и *трет*-амины, и комплекс **I** с ацетилацетонатом Fe. Полимеризующаяся смесь может также содержать стирол, малеиновую к-ту, винилацетат, диаллилфталат и их смеси. Полимеризацию можно вести в присутствии природных смол, высыхающих или модифицированных высыхающих масел. Полимеры можно использовать для прессования и применять в качестве лаков, а также в произ-ве искусств. кожи. З. Н.

52809 П. Способ получения усовершенствованных веществ для структурирования почв. **Хедрик, Маури** (Mejoras en agentes acondicionadores de suelos y métodos de prepararlos. Hedrick Ross M., Mowry David T.) [Monsanto Chemical Co.]. Мексик. пат. 55319, 6.04.55

Способ получения водорастворимой полимерной композиции, содержащей Ca, отличается тем, что 1 моль малеинового ангидрида этерифицируют 0,2—0,6 молями алифатич. спирта, содержащего $\leqslant 3$ атомов C, сополимеризуют полученный неполный эфир с 1—2 молями винилацетата и смешивают сополимер в мелкодисперсной форме с CaO, $Ca(OH)_2$ или $CaCO_3$. В. Пахомов

52810 П. Способ получения стабильных водных дисперсий сложных поливиниловых эфиров. **Зоммер** (Verfahren zur Herstellung stabiler wäßriger Polyvinylester-Dispersionen. Sommer Siegfried) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 944521, 14.06.56

Способ получения стабильных водн. дисперсий поливиниловых эфиров низших органич. к-т и их смесей в присутствии поливинилового спирта или его водорастворимых производных в качестве диспергаторов, и перекисных соединений в качестве катализаторов полимеризации отличается тем, что полимеризацию виниловых эфиров ведут в кислой среде в присутствии низкомолекулярных алифатич. ацеталей, содержащих 4—20 атомов C в молекуле, напр., $(C_2H_5O)_2CHCH_3$. Напр., к 300 ч. 6%-ного водн. р-ра поливинилового спирта, pH которого доведен до 3,4 добавлением HCOOH, приливают 0,9 ч. 40%-ной H_2O_2 и 3 ч. $(C_2H_5O)_2CHCH_3$, после чего нагревают до 65°. При этой т-ре равномерно вводят в течение 1 ч. 20 м. 300 ч. винилацетата. В полученной дисперсии содержится <1% мономера, а показатель K (по Фикенчеру) равен 59—60. Она совместима с пластификаторами, напр. дибутилфталатом, и дает прозрачные пленки с хорошей водостойкостью. В. Пахомов

52811 П. Способ получения полиэфиров α-цианакриловой кислоты. **Джойнер, Хокинс** (Method of making α-cyanoacrylates. Joyner Frederick B., Hawkins Cary F. [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2721858, 25.10.55

Полимерные эфиры α-цианакриловой к-ты получают нагреванием р-ров эфиров циануксусной к-ты ф-лы $NC-CH_2-COOR$ (R — алкил, циклогексил или фенил) с CH_2O и щел. катализатором конденсации при 50—90° в неводн. органич. р-рителе, перегоняющемся

при т-ре ниже т-ры деполимеризации полимерного эфира. Реакционную воду удаляют азеотропной перегонкой без деполимеризации полученного полимера.
В. Уфимцев

52812 П. Способ получения полиакрилонитрила. Веннинг (Verfahren zur Herstellung von Polyacrylnitril. Wenning Heinrich) [Chemische Werke Hüls A.-G.]. Пат. ФРГ 939053, 16.02.56

Доп. к пат. ФРГ 925430 (РЖХим, 1956, 48768). Акрилонитрил полимеризуют в водн. среде в присутствии окислительно-восстановительных систем и SO_2, которая является единственным донором ионов H в системе. В полимеризатор емк. 500 *л* вводят ежечасно 100 *л* воды, 7,6 *кг* акрилонитрила, 38 *г* $K_2S_2O_8$ и 38 *г* $NaHSO_3$, поддерживая давление в аппарате <2 *ати* введением SO_2. Дисперсию полимера (частицы размером 1 μ) непрерывно отводят через сифон. После удаления SO_2 и остатка мономера в вакууме при нагревании полимер отфильтровывают, промывают и высушивают. Продукт легко растворяется в диметилформамиде.
Ю. Тягунов

52813 П. Способ получения растворов поливиниловых соединений. Крессуэлл, Каммингс (Verfahren zur Herstellung von Lösungen polymerisierter Vinylverbindungen. Cresswell Arthur, Cummings Percival William) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 937553, 12.01.56

Способ состоит в том, что полимер (полиакрилонитрил или сополимеры акрилонитрила, напр., с метилакрилатом или аллиловым спиртом, содержащие $\geqslant$85 вес.% связанного акрилонитрила) диспергируют в водн. р-ре соли, образующей сильно гидратированные ионы (тиоцианаты Na или Ca), конц-ия которой недостаточна для растворения полимера, и к дисперсии добавляют соль до тех пор, пока ее конц-ия превысит критич. конц-ию, необходимую для растворения полимера. Применяемые для растворения полимеры могут содержать 20—50 вес.% воды. Напр., 194 ч. измельченного влажного (27,7% воды) сополимера из 95% акрилонитрила и 5% метилакрилата (вискозиметрич. мол. в 77 000) вносят при 25° и сильном перемешивании в 641 ч. 43,5%-ного водн. р-ра тиоцианата Ca. При последующем энергичном перемешивании вводят 1165 ч. 55,9%-ного водн. р-ра тиоцианата Ca; вязкость смеси быстро возрастает и через 2 часа при 20° полимер растворяется полностью. В других примерах в качестве солей указаны $ZnCl_2$, гуанидинтиоцианат и тиоцианат Na.
Ю. Тягунов

52814 П. Способ получения сополимеров акрилонитрила. Бир, Кюхлер, Гамп (Verfahren zur Herstellung von Acrylnitrilmischpolymerisaten. Bier Gerhard, Küchler Leopold, Gampp Hans) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 944520, 14.06.56

Способ отличается тем, что в качестве второго компонента сополимеризации применяют органич. эфиры угольной к-ты ROCOOR′, где R — способный к сополимеризации радикал, а R′ — насыщ. или ненасыщ., но неспособный к сополимеризации радикал. По окончании р-ции эфирные группы могут быть омылены или переэтерифицированы; при необходимости в процесс могут быть введены дополнительные компоненты, образующие сополимеры, в том числе простые хлоралкилвиниловые эфиры. В этом случае имеющиеся в составе сополимера хлоралкильные группы могут быть превращены в органич. основные группы. Напр., приготовляют р-р 5 *г* алкилсульфоната, 15 *г* ацетата Na, 3 *г* лед. CH_3COOH и 5 *г* $MgSO_4\cdot7H_2O$ в 2000 *г* воды (эмульгирующая смесь) и смесь 700 *г* акрилонитрила, 50 *г* β-хлорэтилвинилового эфира и 50 *г* этилаллилкарбоната. В колбу вводят 250 *г* воды, 250 *г* эмульгирующей смеси, 1 *г* 35%-ной H_2O_2 и 40 *г* смеси мономеров. Для инициирования р-ции вводят немного нижеуказанного р-ра ронгалита и далее в объемном соотношении 1 : 2 : 1 р-р 7,5 *г* ронгалита в 750 *г* эмульгирующей смеси, смесь мономеров и р-р 8 *г* 35%-ной H_2O_2 в 750 *г* эмульгирующей смеси. При взаимодействии сополимера с органич. основанием, напр. пиридином, триметиламином и диметилэтаноламином, в сополимер вводят четвертичные аммонийные группы. При этом одновременно или впоследствии может быть произведено омыление этилкарбонатных групп с образованием в составе сополимера OH-групп. Полученные сополимеры легко окрашиваются и являются исходным материалом для получения окрашенных прессизделий, волокна, пленок и т. д.
В. Пахомов

52815 П. Модифицированные полиакрилонитрил и полиметакрилонитрил. Ширер, Кувер (Modified polyacrylonitriles and polymethacrylonitriles. Shearer Newton H., Jr, Coover Harry W., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719144, 27.09.55

Патентуется модифицированный акрил или метакрилонитрильный полимер, в котором ~10—20% нитрильных групп превращены в группы —CONHCRR′R″, где R — H или метил, а R′ и R″ — алифатич. радикалы с 1—2 атомами C.
В. Пахомов

52816 П. Пленки и аналогичные изделия, устойчивые к действию света и масел и допускающие стерилизацию при нагревании. Рейн (Pellicules feuilles et articles analogués résistant à l'action de la lumiére des huiles et des graisses et stérilisables par la chaleur. Rein Herbert) [Cassella Farbwerke Mainkur]. Франц. пат. 1026649, 29.04.53 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6407—6408 (нем.)]

Пленки из полиакрилонитрила или сополимеров, содержащих 75—85% акрилонитрила, устойчивые к действию света, масел, и допускающие стерилизацию, применяют для изготовления шаровых зондов для метеорологич. приборов, в качестве упаковочного материала для продовольственных продуктов и медикаментов и в качестве защитных покрывал для витрин. М. Альбам

52817 П. Сополимеры винилиденцианида и сложных виниловых эфиров. Гилберт, Миллер (Copolymers of vinylidene cyanide and vinyl esters. Gilbert Harry, Miller Floyd F.) [B. F. Goodrich Co]. Канад. пат. 516314, 6.09.55

Способ получения сополимеров винилиденцианида и сложных виниловых эфиров (винилового эфира бензойной к-ты) заключается в том, что жидкий винилиденцианид растворяют в органич. р-рителе (бзл.), смешивают р-р с виниловым эфиром ф-лы $CH_2{=}\,CHCOAr$ (Ar — ароматич. радикал, у которого все атомы H соединены с атомами C) и перекисным инициатором (перекисью *o,o′*-дихлорбензоила). Полученный сополимер имеет структуру $—M_1—M_2—(—M_1—M_2)_x—M_1—M_2—$, где M_1 и M_2 — звенья винилиденцианида и винилового эфира и *x* — целое число и представляет собой твердое в-во, размягчающееся при нагревании, растворимое при ~20° в диметилформамиде, но нерастворимое в ацетоне, спирте, бензоле и простых эфирах. Винилиденцианид, применяемый для сополимеризации в кол-ве 0,5—90 мол.%, является жидкостью при ~20° и кристаллич. в-вом при 0° (в чистом виде имеет т. пл. 9,0—9,7°), полимеризуется в присутствии воды при 20° с образованием твердой нерастворимой в воде смолы и взаимодействует с 1,3-бутадиеном, образуя твердый 4,4-дицианциклогексен. Б. Киселев

52818 П. Получение полимеров (Production of polymers) [Badische Anilin- und Soda-Fabrik A.-G.]. Англ. пат. 739438, 26.10.55

N-винилкарбазол полимеризуют в блоке, р-ре или водн. суспензии с применением в качестве защитного коллоида полиакрилата Na, полиакриламида или поли-

N-винилпирролидона, а в качестве катализатора — перекиси *трет*-бутила, без доступа O_2 в среде инертного газа (N_2, H_2 или CO_2), также под давлением. Как добавки к перекиси могут быть применены N-содержащие катализаторы (α,α′-азо-*бис*-диметилвалеронитрил, α,α′-азо-*бис*-изобутиронитрил, метиловый эфир α,α′-азо-*бис*-изомасляной к-ты, фенил-азо-три-*n*-анизилметан, *n*-хлорфенил-, *м*-хлорфенил-, фенил-, α-нафтил-, и *о*-нитрофенилазо-трифенилметаны, *n*-хлорфенилазо-три-*n*-толилметан и тетрафенилгидразин). З. Нудельман

52819 П. Уреидоалкилвиниловые эфиры. Бортник, Меламед (Ureidoalkyl vinyl ethers. Bortnick Newman M., Melamed Sidney) [Rohm & Haas Co]. Пат. США 2734890, 14.02.56

Способ получения соединений ф-лы CH_2= CHOAN(R)$CONH_2$ (A — алкилен с 2—18 атомами C, из которых по меньшей мере 2 находятся в цепи между атомами O и N; R — H или углеводородный радикал с 1—18 атомами C) состоит в том, что эфир ф-лы CH_2= CHOANHR смешивают с эквивалентным кол-вом водорастворимого цианата щел. металла и добавляют 2—40%-ный водн. р-р сильной неокисляющей к-ты, при pH ⩾6,8 и т-ре 0—50°. Патентуются также полимеры указанных соединений и сополимеры их с другими винилиденовыми соединениями, напр. сложными виниловыми эфирами, эфирами акриловой и метакриловой к-т и акрилонитрилом. Напр., в реактор с мешалкой, холодильником, капельной воронкой и термометром загружают 648 ч. KOCN, 522 ч. CH_2= $CHOC_2H_4NH_2$ и 1000 ч. воды; при перемешивании добавляют смесь 589 ч. 37%-ной водн. HCl и 500 ч. воды в течение 5 час. при охлаждении для поддержания т-ры 30°, причем после добавления 90% к-ты pH смеси часто проверяют и не допускают снижения pH ниже 6,8. Смесь оставляют на 16 час., после чего отгоняют на паровой бане под вакуумом воду и летучие в-ва. К остатку добавляют 2350 ч. дихлорэтана, кипятят 15 мин. и фильтруют. Выпавшие из фильтрата белые игольчатые кристаллы (710 ч.) представляют собой CH_2= $CHOC_2H_4NHCONH_2$, т. пл. 73—74°. Продукт растворим в воде и полярных органич. р-рителях. Описан также способ получения уреидоалкилвиниловых эфиров сплавлением аминоалкилвиниловых эфиров с мочевиной при 115—145°, при необходимости в присутствии KOCN в качестве катализатора; этим путем получают менее чистые продукты, чем по основному способу. Полимеризацию ведут в р-ре в воде или формамиде, в присутствии алифатич. азосоединения, напр. диметилазодиизобутирата, в качестве катализатора; полимеры растворимы в воде и нерастворимы в органич. р-рителях. Описан ряд сополимеров с виниловыми мономерами, обладающих разнообразными свойствами и пригодных для получения покрытий, пленок, прессизделий, отливок, пропиток, аппретур, связующих, волокон, а также в качестве полупродуктов для получения модифицированных материалов. В примерах в качестве исходных продуктов для получения сополимеров описаны: 3-уреидопропилвиниловый эфир (т. пл. 83,5—85°), β-уреидоизобутилвиниловый эфир (т. пл. 115—117°), N-метил-2-уреидоэтилвиниловый эфир (т. пл. 64—66°), N-(α-фенилэтилен)-β-уреидоэтилвиниловый эфир (т. пл. 84°) и ε-уреидоамилвиниловый эфир (т. пл. 103—104°). Приведено 57 примеров, описывающих методики получения уреидоалкилвиниловых эфиров, полимеров и сополимеров на их основе. В. Пахомов

52820 П. Способ получения сополимеров с преимущественным содержанием амида акриловой кислоты (Verfahren zur Herstellung von Mischpolymerisaten mit überwiegendem Anteil an Acrylsäureamid) [Cassella Farbwerke Mainkur A.-G.]. Швейц. пат. 299215—299216, 16.08.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 31, 7331 (нем.)]

Доп. к швейц. пат. 297028 (РЖХим, 1955, 56833). Акрилонитрил переводят в амид акриловой к-ты с помощью H_2SO_4, и, не выделяя амид после нейтр-ции, сополимеризуют его с винилацетатом или метилакрилатом в присутствии перекисного инициатора и сильного восстановителя. Полученные сополимеры применяют в качестве вспомогательных в-в в текстильной пром-сти и для клеев. М. Альбам

52821 П. Производство сыпучих твердых солей полиалкенилapилсульфоновых кислот. Бауман (Manufacture of free-flowing solid salts of alkenyl aromatic resin sulfonic acids. Bauman William C.) [The Dow Chemical Co.]. Пат. США 2733232, 31.01.56

Способ получения мелкодисперсных сыпучих солей водорастворимых полиалкениларилсульфоновых к-т непосредственно из мелкодисперсных твердых сульфоновых к-т состоит в том, что тщательно смешивают водн. р-р основного металлич. соединения, напр. NaOH, KOH, Na_2CO_3 или K_2CO_3, содержащий ⩽160 *г* воды на 1 *г-экв* основного соединения, с твердой мелкодисперсной полиалкениларилсульфоновой к-той, напр. полистиролсульфоновой к-той или сульфированным сополимером стирола с винилтолуолом, в приблизительно эквивалентном кол-ве или с суспензией сульфокислоты в инертной органич. жидкости, не являющейся р-рителем ни для сульфокислоты, ни для ее соли, и после перемешивания отделяют от смеси мелкодисперсную твердую соль. Напр., кашицу мелкодисперсной водорастворимой полистиролсульфоновой к-ты в CH_3CCl_3 (**I**) (полученной и осажденной действием HSO_3Cl на р-р полистирола в **I**) нагревают до 50° и медленно добавляют к ней при перемешивании 50%-ный водн. NaOH до получения pH 7 при растворении пробы твердой фазы в воде. Основную массу **I** отделяют фильтрованием, а остаток удаляют сушкой. Продукт представляет собой белый мелкодисперсный сыпучий полистиролсульфонат Na. Полученные водорастворимые соли пригодны для применения в качестве аппретур. В. Пахомов

52822 П. Способ получения сополимеров и получаемые продукты (Procédé de production de copolymères et produits en résultant) [Farbenfabriken Bayer]. Франц. пат. 1067200, 14.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 26, 6152 (нем.)]

Сополимеры получают из виниловых соединений и насыщ. или ненасыщ. сложных полиэфиров (из многоосновных карбоновых к-т, спиртов, аминоспиртов, ди- или полифункциональных диаминов) или их смесей; хотя бы один из полиэфиров содержит в молекуле связанный вторичный амин ф-лы $RNH(CH_2)_nX$ (R — алкил, арил, аралкил; X — COOH, NH_2, OH, NHR; *n* — целое число от 1 до 6), напр., оксиэтиланилин; -нафтиламин, оксиэтиламинодифенил, N-фенилэтилендиамин, N-фенил-β-аланин. Амины применяют в кол-ве 0,01—25% от полиэфира. Напр., смесь (в вес. ч.) 146 адипиновой к-ты, 148 фталевого ангидрида, 196 малеинового ангидрида, 250 гликоля и 15 оксиэтиланилина нагревают при 200—210°, пока не прекратится выделение воды, окончательно обезвоживают при 200°/15 *мм*, добавляют при 160° 0,6 вес. ч. гидрохинона, при 110—115°—285 вес. ч. стирола, перемешивают, добавляют 2% перекиси бензоила при снижающейся т-ре, отливают в формы и выдерживают 45 мин. при 45—50°. Получают желтую, прозрачную, нерастворимую смолу. М. Альбам

52823 П. Гидантоиновые эфиры сополимеров малеинового ангидрида. Смит (Hydantoin esters of maleic anhydride copolymers. Smith Albert C., Jr) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2719141, 27.09.55

Сополимер содержит чередующиеся звенья — CH_2-$CH(C_6H_5)$ — (**I**) и звенья ф-лы — CH(COOH)CH[COO-$(CH_2)_n$ NC(= O)NHC (= CHC_6H_4OR)C = O] — (**II**) в

мол. соотношениях **I** : **II** от 0,5 : 1 до 3 : 1, где *n* — целое число от 2 до 4, а R — алкил, содержащий 1—4 атома С. Положение OR безразлично. А. Дабагова

52824 П. Многокомпонентные смеси полимеров (Polycomponent compositions of polymeric materials) [Firestone tire & Rubber Co]. Англ. пат. 726583, 23.03.55

Состав содержит 5—95% смолы типа полистирола и 95—5% смеси, содержащей 20—95% привитого сополимера стирола (**I**) на бутадиеновом эластомере и 5—80% бутадиенового эластомера. Все три компонента составляют ⩾ 75% всего состава. В состав смолы стирольного типа могут входить поли-**I** или сополимер **I** (55%), α-метилстирол (до 40%) и другое винильное соединение (до 10%). Привитой сополимер, получаемый полимеризацией **I** в водн. дисперсии (латексе) эластомера с $K_2S_2O_8$ в качестве катализатора, содержит 10—80% **I**, связанного с гомополимером бутадиена или с сополимером бутадиена (⩾ 60%), **I** (до 40%), α-метилстирола (до 40%) и другого винильного соединения (до 10%). В качестве последнего используют винилформиат, -ацетат, -пропионат, -стеарат, -фторид, -хлорид, хлорированные в ядре стиролы, винилнафталин, -карбазол, метил- и этилвинилкетоны, метил-, этил- или изопропилвиниловый эфир, винилиденхлорид или -хлорбромид, метилизопропенилкетон, изопропенилацетат, акриловую или метакриловую к-ту, метил- или этилакрилат, метилметакрилат, диэтилмалеинат, малеиновый ангидрид, изопрен, 2,3-диметил- или 2,3-дихлор-1,3-бутадиен, хлоропрен, пиперилен и т. д. З. Нудельман

52825 П. Полимеризация (Polymerization) [Goodrich Co., B. F.]. Англ. пат. 734669, 3.08.55

Сополимеры, содержащие винилиденцианид, алифатич. сопряженный диен, а также (необязательно) другой мономер (виниловый или аллиловый эфир, винилгалогенид, 1,2-дигалоидэтилен, эфир акриловой или метакриловой к-т, замещ. или незамещ. стирол, акрилонитрил или изобутилен) получают полимеризацией смеси мономеров в блоке или в р-ре в присутствии органич. тиола и SO_2. В качестве диенов используют бутадиен изопрен, пиперилен, 2,3- и 1,2-диметил-, 1-этил-, 2-неопентил-, фенил-, 2-хлор-, 2-бром-, 1-бром-2-метил- и 1-йод-3-метилбутадиен, 2-метил-1,3-пентадиен или их смеси. В качестве р-рителей применяют бензол, толуол, трихлорбензол, гексанон, гептан, этилхлорид или $CHCl_3$. Из тиолов применяют тиофенол, тионафтол, 8-тиохинолин, 3-метилциклогексан-, *о*-, *п*- и *м*-толил-, ксилил-, α-толил-, метан-, этан-, 1- и 2-пропан-, 1- и 2-бутан-, 1-гексан- и додекантиолы, 2-меркаптоэтанол, и γ-меркапто-α,β-диметилмасляную к-ту или их смеси. Из полимеров изготавливают волокно и пленку. З.Н.

52826 П. Получение *бис*-дифениленэтилена и термопластичных смол из флуорена. Дженнингс, Вильямс (Preparation from fluorence of bis-diphenylene ethylene or of thermoplastic resins. Jennings Raymond J. S., Williams Alan F.) [C. D. Patents Ltd]. Канад. пат. 510120, 15.02.55

Способ получения термопластичных смол с т. пл. ⩾450° состоит в нагревании при 360° *бис*-дифениленэтилена с 0,1—1% перекиси бензоила в течение продолжительного времени, напр., в течение 18 часов. В. Пахомов

52827 П. Способ получения продуктов конденсации. Штрейб, Бинапфль, Шнелль (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Streib Huge, Binapfl Josef, Schnell Hermann) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 947738, 23.08.56

Для получения полимеров хлорметилированные циклоалкиларοматич. углеводороды (также в смеси с ароматич. у леводородами) нагревают в присутствии катализатора (нафтената Zn). В качестве исходных в-в используют продукты хлорметилирования циклогексилбензола, -нафталина или -дифенила, циклогексилбензилхлорид, также ароматич., алкилароматич., циклоалкилароматич. или хлорметилированные ароматич. или нитроароматич. углеводороды или ненасыщ. дикарбоновые к-ты и их ангидриды. Напр., 208 вес. ч. *п*-циклогексилбензилхлорида (т. кип. 162°) нагревают с 0,05 вес. ч. нафтената Zn до 128°; при этой т-ре начинается выделение HCl. Далее т-ру постепенно повышают до 250°, заканчивая р-цию под вакуумом при 12 *мм* рт. ст. Получают 169,5 вес. ч. светло-желтой смолы (99% теор.), растворимой в ксилоле, бзн. и льняном масле. Полимеры применяют в качестве мягчителей для пластмасс и лаков. А. Жданов

52828 П. Глицидные полиэфиры — (Glycidyl polytehers) [N. V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij]. Австрал. пат. 200549, 26.01.56

Для отверждения полиэфиров, содержащих >1 эпоксидной группы в молекуле, в качестве агента отверждения применяют *м*-фенилендиамин. Я. Кантор

52829 П. Способные к полимеризации смеси и их стабилизация (Polymerizable mixtures and stabilization thereof) [Pittsburgh Plate Glass Co.]. Англ. пат. 735488, 24.08.55

Полиэфиры — производные гликолей и дикарбоновых к-т с двойной связью — стабилизируют растворимыми нещел. солями аминов, преимущественно третичных, причем к-та должна быть не менее сильной, чем CH_3COOH, и должна обладать меньшей окисляющей способностью, чем H_2SO_4 (напр., солями пиридина, триметил-,трибутил-,триамил-,диметилфенил-, триэтил-, трибензил-, диэтил-, бензилфенил-, бензилметил- или α-нафтиламина и галоидоводородных к-т, этилен-*бис*-пиридинийхлоридом, триметилмалеинáтом или этилен-*бис*-диметиламмонийбромидом). В составе полиэфиров могут быть малеиновая, фумаровая, мезаконовая, цитраконовая, этил- и диметилмалеиновая, ксероновая, итаконовая и 3,6-эндометилен-1,2,3,6-тетрагидрофталевая к-ты. Полиэфиры могут быть модифицированы одноатомными спиртами, напр. аллиловым, и (или) насыщ. дикарбоновыми к-тами и (или) монокарбоновыми к-тами (линоленовой, линолевой, элеостеариновой, октадекатриеновой, клупанодоновой, уксусной или пропионовой). В полиэфир можно добавлять ненасыщ. мономеры, напр. стирол, диаллилфталат или метилметакрилат. Для быстрого затвердевания в составы вводят перекиси (ацетила, бензоила или лауроила) или гидроперекиси *трет*-бутила или циклогексила, также в смеси с продуктами конденсации анилина или толуидина с форм-, ацет- или бутиральдегидом или облучают их УФ-светом. Для окончательного затвердевания смолы нагревают при 125—200°. Необязательными компонентами могут быть обычные ингибиторы (хинон и гидрохинон), наполнители (целлюлозное, асбестовое или стеклянное волокно) и пластификаторы (диметилфталат). Составы можно применять в качестве литьевых смол, для покрытия металлов и пропитки дерева, бумаги или тканей из стеклянного или хлопкового волокна. З. Нудельман

52830 П. Способ поликонденсации дигликольтерефталевых эфиров в расплаве (Procédé pour polycondenser des esters diglycol-téréphtaliques a l'état fondu) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G.]. Франц. пат. 1105133, 22.06.55 [Bull. Inst. text. France, 1956, № 60, 137 (франц.)]

С целью удаления избытка гликоля при завершении р-ции поликонденсации дигликольтерефталевых эфиров через расплавленную массу пропускают пары алифатич., ароматич. или алициклич. углеводородов, не содержащих функциональных групп ($C_{11}H_{24}$ и его гомологов, C_6H_6, $C_6H_5CH_3$, $C_6H_4(CH_3)_2$, циклогексана и т. п.), которые нагревают до 170—250° и вводят в мас-

су, нагретую до 260—270°. Процесс ведут непрерывно, и пары подают навстречу образующемуся поликонденсату. Предлагаемый способ позволяет полностью предотвратить проникновение O_2 в аппаратуру, чего весьма трудно достичь при ведении процесса под вакуумом. В. Пахомов

52831 П. Усовершенствованные самозатухающие полиэфиры. Фуркад, Валле, Сак (Perfectionnements aux polyesters auto-extinguibles. Fourcade Robert, Walle Thérése van de, Sack Henri) [Houillères du bassin du Nord et du Pas-de-Calais]. Франц. пат. 1108424, 12.01.56

Способ получения самозатухающих прозрачных полиэфиров повышенной термостабильности отличается тем, что в качестве одного из основных компонентов для получения частично хлорированных полиэфиров, а при необходимости и в качестве сшивающего агента применяют органич. эфиры фосфорной и (или) борной к-т и ОН-содержащих алифатич., алициклич. или ароматич. соединений с 1—8 атомами С в молекуле. Напр., для получения 100 г полиэфира берут (в г) 42 трихлорфталевой к-ты, 23 диэтиленгликоля, 18 малеиновой к-ты, 15 трикрезилфосфата и 12 стирола. В других примерах использованы также ди- и тетрахлорфталевая и хлормалеиновая к-ты, этилен- и триэтиленгликоль, диаллилфталат, -тетрахлорфталат и -малеинат, триаллилборат, трифенил-, триксиленил- и дифенилаллилфосфат. Полученные продукты содержат ~20—30% Cl и имеют преимущество в отношении прозрачности по сравнению с полиэфирами, горючесть которых уменьшена добавлением неорганич. наполнителей, и в отношении термостабильности по сравнению с сильнохлорированными трудногорючими полиэфирами. В. Пахомов

52832 П. Способ полимеризации связующих в слоистых пластиках и литьевых смол при низких температурах. Фрайлетт (Process and method for thermosetting, lamination and casting at low temperatures. Frilette Vincent J.). Канад. пат. 510888, 15.03.55

Для ускорения полимеризации смесей, содержащих полиэфирную смолу (из двуатомного спирта и α-ненасыщ. α,β-дикарбоновой к-ты), стирол и органич. перекись, в смеси вводят необходимое кол-во окиси или гидроокиси Mg, Ca, Sr или Ba. Полимеризация этих композиций протекает без нагревания извне. А. Жданов

52833 П. Способ введения пигментов или матирующих добавок в высокомолекулярные линейные полиэфиры. Диксон, Хит, Рейнолдс (Process for incorporating pigments or delustrants with highly polymeric linear esters. Dickson James T., Heath Royden L., Reynolds Reginald J. W.) [Imperial Chemical Industries Ltd]. Канад. пат. 518528, 15.11.55

Для введения в высокомолекулярные полиэфиры мелкодисперсного инертного неорганич. или органич. в-ва или смеси в-в последние диспергируют в гликоле типа $HO(CH_2)_nOH$, где $n = 2—10$, и добавляют дисперсию к смеси исходных в-в для приготовления полиэфира (напр., полиэтилентерефталата), или к низкомолекулярному промежуточному продукту с последующим завершением р-ции образования полимера. Гликоль, применяемый для диспергирования может одновременно принимать участие в р-ции поликонденсации. В. Пахомов

52834 П. Способ получения облицовочных материалов. Хейнц, Щастный (Verfahren zur Herstellung von Belagstoffen. Heintz Kurt, Stastny Fritz) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 948086, 30.08.56

Способ состоит в том, что нейтр. или кислые эфиры малоновой к-ты и низкокипящих одноатомных спиртов переводят в полимеры нагреванием с трех- или полиатомными спиртами, смешивают полимер с наполнителем и наносят композицию либо на подложку, либо непосредственно развальцовывают в листы. В реакционную смесь можно вводить двуатомные насыщ. или ненасыщ. спирты, их моноалкиловые простые эфиры или высококипящие одноатомные спирты, а также нейтр. или кислые эфиры моно- или дикарбоновых к-т и перечисленных спиртов. Напр., 166 ч. малонового эфира (I) и 125 ч. триметилолпропана (II) постепенно нагревают до 100—140°; при этом отгоняется 91 ч. этанола. Дальнейшую конденсацию проводят при 150°/30—40 *мм*. На вальцах смешивают (в ч.) 200 полученной смолы, 200 пробковой муки, 120 древесной муки, 25 железного сурика, 100 мела и 15 канифоли; смесь накатывают на джутовую ткань в виде слоя толщиной 3 *мм*. Материал после 7 дней выдержки при 85° сохраняет хорошую эластичность. В других примерах описано получение смол из смеси (в ч.) 320 I, 90 1,4-бутандиола, 58 II и 58 1,2,4-бутантриола и из смеси 320 I, 50 II, 50 1,2,4-бутантриола и 86 2-бутиндиола-1,4. А. Жданов

52835 П. Способ проведения реакции между фурфуролом и меламиноформальдегидными продуктами конденсации и состав, полученный в результате этой реакции. Линденфелсер, Паттерсон (Process of reacting furfural with melamineformaldehyde condensation products and composition obtained therefrom. Lindenfelser Richard, Patterson Donald G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 519371, 13.12.55

Сиропообразный плавкий продукт конденсации 1 моля меламина с 1,5—3,5 молями CH_2O или р-р меламиноформальдегидного продукта конденсации нагревают с 3—25% (напр., 3—15% или 10—25%) фурфурола (от веса фурфурола и продукта конденсации) до 80—120°, в 1-м случае при pH 8,5—11,5, во 2-м — при pH 9,5—10,5, и дегидратируют реакционную смесь нагреванием в вакууме 500—680 *мм*. Я. Кантор

52836 П. Способ получения растворимых в воде азотсодержащих продуктов конденсации. Шифнер (Verfahren zur Herstellung wasserlöslicher stickstoffhaltiger Kondensationsprodukte. Schiffner Rudolf) [Zschimmer & Schwarz vormals Chemnitz.]. Пат. ФРГ 930755, 25.07.55

Растворимые в воде азотсодержащие продукты конденсации образуются при взаимодействии высокомолекулярных алкилхлоридов или -бромидов, содержащих >8 атомов С и ⩾ 1 реакционноспособного атома Cl или Br, с альдегидными соединениями аммиака или аминов, в среде в-в, содержащих ОН-группу не фенольного характера. Р-цию проводят при кипячении реакционной смеси. Исходные алкилгалогениды могут иметь различные заместители. В качестве р-рителей применяют ОН-содержащие алифатич., ароматич. и циклоалифатич. соединения также в смеси с в-вами, не содержащими ОН-групп. Напр., смесь 35 вес. ч. гексаметилентетрамина, 68 вес. ч. цетилхлорида и 250 объемн. ч. циклогексанола кипятят 6 час. и отгоняют р-ритель под вакуумом. Получают вязкую растворимую в воде смолу. А. Борсдаченко

52837 П. Синтетические смолы из продуктов присоединения акрилонитрила. Дадли (Synthetic resins derived from acrylonitrile adducts. Dudley James R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 510653, 8.03.55

Смола содержит продукт р-ции полиамина, акрилонитрила и производного карбаминовой к-ты или дициандиамида, гуанидина или его соли. Напр., не растворимую в воде смолу в виде гранул получают нагреванием тетраэтиленпентамина с продуктом присоединения акрилонитрила к гуанидину или его солям при соотношении продукта присоединения к тетраэтиленпентамину ~2 : 1. Гранулированная, не растворимая

в воде смола может быть также получена из полиалкиленполиамина, акрилонитрила и производного карбаминовой к-ты при нагревании смеси до удаления аммиака с последующим гранулированием дезаминированного продукта р-ции. А. Дабагова

52838 П. Линейные полиамиды из 5-*трет*-бутилизофталевой кислоты. Карлстон, Лам (Linear superpolyamides of 5-t-butylisophthalic acid. Carlston Earl F., Lum Funston G.) [California Research Corp.]. Пат. США 2715620, 16.08.55

Патентуется линейный полиамид на основе 5-*трет* бутилизофталевой к-ты и алифатич. диамина, содержащего 5—10 атомов С. Б. Киселев

52839 П. Способ получения полиуретанов. Вагнер (Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen. Wagner Georg) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius u. Brüning]. Пат. ФРГ 921233, 13.12.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 20, 4716 (нем.)]

Полиуретаны получают при р-ции диаминов с диэфирами диолов и карбаминовой к-ты, также замещ. у N низшими радикалами или с *бис*-эфирами угольной к-ты, диолов и низших спиртов или фенолов. Применяемые диолы имеют ф-лу $X(OH)_2$, где X содержит в цепи 2—3 атома С или $\geqslant 4$ звеньев между ОН-группами. В составе X могут также находиться гетероатомы или гетерогруппы. В качестве компонентов р-ции применяют напр.: 1,6-гексаметилендиамин, 1,4-тетраметилендиамин или 2,2,4-триметил-1,5-пентаметилендиамин, этиленгликольдиуретан и метилгександиолдиуретан. Полученные полиуретаны способны к прядению из расплава. М. Альбам

52840 П. Способ получения синтетических смол (Verfahren zur Herstellung von Kunstmassen) [Thüringische Zellwolle A.-G., Zellwolle- und Kunstseide-Ring G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 932454, 1.09.55

Способ получения смол, содержащих амидные или сложноэфирные группы из диаминов или гликолей и дикарбоновых к-т, отличается тем, что исходные компоненты берут не в эквимолекулярном соотношении; продукт конденсации содержит свободные NH_2- или ОН-группы, способные реагировать с диизоцианатами (тетра-, пента-, гекса-, гепта- или октаметилендиизоцианатом) или соединениями, образующими диизоцианаты, напр. диуретанами, хлорпроизводными димочевины или диазидами дикарбоновых к-т. Процесс проводят в среде р-рителей (бензол, фенол, крезол, пиридин или их смеси). Смолы могут быть также получены при р-ции гликолей или диаминов с небольшим кол-вом диизоцианатов с последующей конденсацией продуктов р-ции с дикарбоновыми к-тами. Напр., 5 молей гексаметилендиамина обрабатывают 1 молем хлорангидрида себациновой к-ты в среде бензола или пиридина. Продукт р-ции промывают холодным 25%-ным р-ром щелочи, фильтруют, фильтрат экстрагируют р-рителем, отгоняют р-ритель, остаток соединяют с остатком на фильтре и отгоняют избыток диамина. В остатке определяют титрованием число свободных аминогрупп и в соответствии с результатом анализа прибавляют гексаметилендиизоцианат. После бурной р-ции смесь дополнительно нагревают в течение короткого промежутка времени. Полученные полимеры используют для производства литых и формованных изделий и волокна. Б. Киселев

52841 П. Способ получения продуктов поликонденсации. Вьяр (Verfahren zur Herstellung von Polykondensationsprodukten. Viard Marcel-Jean) [Soc. An. des Manufactures des Glaces et Produits Chimiques de Saint-Gobain]. Пат. ФРГ 948015, 23.08.56

1 моль нейтр. эфира (из хлорангидрида или ангидрида дикарбоновой к-ты и гликолевого эфира карбаминовой к-ты), содержащего по крайней мере 1 реакционноспособный атом Н у каждого атома N, конденсируют с 1 молем ангидрида или (лучше) хлорангидрида указанной выше дикарбоновой к-ты. Напр., 1 моль фумарового эфира гликолькарбаминовой к-ты ф-лы $H_2NCOO(CH_2)_2OCOCH=CHCOO(CH_2)_2OCONH_2$ обрабатывают 1 молем фумарилхлорида. Образуется твердый полимер, нерастворимый в воде, но растворимый в кипящем спирте. А. Жданов

52842 П. Способ получения высокополимерных продуктов конденсации. Бок (Verfahren zur Herstellung von hochpolymeren Kondensationsprodukten. Bock Walter) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik A.-G.]. Пат. ФРГ 916467, 12.06.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 16, 3747 (нем.)]

Доп. к пат. ФРГ 907700 (РЖХим, 1956, 63227). Способ отличается тем, что в качестве дикарбоновых к-т, имеющих $\geqslant 5$ атомов С применяют такие, у которых в углеродной цепи содержатся гетероатомы (О или S). В примерах приведены эфирокислоты ф-л $HOOC\text{-}(CH_2)_2O(CH_2)O(CH_2)_2COOH$ и $HOOC(CH_2)_2O(CH_2)_4\text{-}O(CH_2)_2COOH$, также их моно- и дигидразиновые соли. Р. Франкфурт

52843 П. Связанные полиизоцианаты. Бунге (Hidden polyisocyanates. Bunge Wilhelm) [Farbenfabriken Bayer Akt.-Ges.]. Канад. пат. 516294, 6.09.55

Ароматич. эфиры оксиалкилкарбаминовых к-т обрабатывают полиизоцианатами, поликарбоновыми к-тами или функциональными производными последних, напр. ди- или триизоцианатом, в частности, в эквимолекулярных кол-вах в инертном растворителе. Я. Кантор

52844 П. Полифениленхлорсиланы. Кларк (Chlorosilphenane polymers. Clark Harold A.) [Dow Corning Corp.]. Канад. пат. 511555, 5.04.55

Линейные кремнийорганич. полимеры, в которых атомы Si связаны с фениленовыми радикалами, фенильными радикалами и атомами Cl (напр., соединения ф-лы $C_6H_5Si(Cl_2)C_6H_4Si(Cl_2)X$, где X — Cl или C_6H_5), получают при нагревании фенилхлорсиланов ф-лы $(C_6H_5)_xSiCl_{4-x}$ (*x* имеет значения от 1,5 до 2,9) в жидкой фазе при 210—300° в присутствии 0,001—10 вес.% $AlCl_3$. А. Жданов

52845 П. Способ получения полиалкилсилоксанов. Рид, Том (Process for preparing alkylpolysiloxanes. Reed Charles E., Tome John M.) [General Electric Co.]. Пат. США 2741630, 10.04.56

Для получения полиалкилсилоксанов смесь паров диалкилдигалогенсиланов и алканолов пропускают при т-ре от 175° до т-ры разложения образующихся в-в над катализатором, состоящим из галогенида Zn и силикагеля. Для р-ции, напр. используют смесь паров $(CH_3)_2SiCl_2$ и CH_3OH или $(C_2H_5)_2SiCl_2$ и C_2H_5OH, пропуская их при 175—400° над $ZnCl_2/SiO_2$. А. Жданов

52846 П. Способ полимеризации алкилциклотрисилоксанов. Данем, Уагер (Verfahren zum Polymerisieren von Alkylcyclotrisiloxanen. Dunham Milton Leon, jun., Wagner George Hoyt) [Union Carbide and Carbon Corp.] Пат. ФРГ 946266, 26.07.56

Алкилциклотрисилоксаны ф-лы $(RR'SiO)_3$ (R и R' — алкил) нагревают при 200—350° под давл. $\geqslant 100$ *кГ/см²*, лучше под давл. 1000—7000 *кГ/см²*. Напр., 20 *мл* гексаэтилциклотрисилоксана нагревают 18 час. при 250° и давл. 3500 *кГ/см²*. Образующийся полимер имеет вязкость 10 000—50 000 *спуаз*. А. Жданов

5284⁷ П. Способ получения полиорганосилоксанов гидролизом и конденсацией органосиланов. Клазен Калес (Verfahren zur Herstellung von Organosiloxanen bzw. Polyorganosiloxanen durch Hydrolyse und Kondensation von Organosilanen. Clasen Her-

mann, Kahles Anita) [Metallgesellschaft A.-G.]. Пат. ФРГ 948194, 30.08.56

Способ отличается тем, что органосиланы, содержащие связи Si — H и (или) Si — Si, гидролизуют смесью воды, спирта (CH_3OH) и аммиака и конденсируют продукты р-ции при нагревании. Степень и скорость гидролиза можно регулировать введением аммиака и (или) воды, а конденсацию продуктов гидролиза можно осуществлять также в окислительной среде. Побочные продукты (воду, аммиак, спирт) удаляют отгонкой или выпариванием. Наряду со спиртом, кол-во которого в реакционной среде достаточно для растворения продуктов гидролиза, можно применять другие р-рители. Если для р-ции используют соединения, содержащие кроме связей Si — H и Si — Si также гидролизуемые атомы или группы, вначале проводят гидролиз в нейтр. или кислой среде, конденсируют продукты гидролиза и обрабатывают их водн. аммиаком в спирт. среде. Напр., 3 *г* диметилхлорсилана растворяют в холодном эфире и вливают тонкой струей в воду. Выделившуюся HCl нейтрализуют NH_3 и добавляют CH_3OH и аммиак. После окончания выделения H_2 удаляют р-ритель и NH_3; получают 3,5 *г* вязкого полидиметилсилоксана, который превращают в эластомер обычными способами. Получаемые полимеры могут быть использованы для изготовления лаков, пластмасс, эластомеров и смазочных масел. А. Жданов

52848 П. Стабилизация полиорганосилоксанов. Линвилл (Stabilisation et perfectionnement des organopolysiloxanes. Linville Robert Griffith) [Compagnie Française Thomson-Houston]. Франц. пат. 1108764, 17.01.56

Способ стабилизации полиорганосилоксанов (**I**) отличается тем, что к **I**, полимеризованному в присутствии щел. соединения, напр. KOH или CsOH, и содержащему один или несколько алифатич., ароматич. или замещ. галогеном углеводородных радикалов (напр., к метил-, фенил- или метилфенилполисилоксану) добавляют небольшое кол-во (<10%) органич. производного P, способного дезактивировать указанное щел. соединение или продукты его р-ции с **I**, напр., эфиров фосфорной, тиофосфорной, фосфористой, фосфорноватой, фосфорноватистой или фосфиновых к-т, трифенил- или трикрезилфосфат или -фосфит, причем часть щел. соединения может быть удалена из **I** до указанной обработки; в состав полученных продуктов могут быть введены обычные добавки: наполнители, катализаторы, пигменты, напр. SiO_2, TiO_2, Fe_2O_3, перекись бензоила и т. д. Способ пригоден как для жидких, так и для твердых или эластичных **I**. Стабилизация позволяет удалять из **I** летучие компоненты при высокой т-ре, не опасаясь деполимеризации или разложения **I**. Напр. 1000 ч. октаметилциклотетрасилоксана, 0,1 ч. KOH и 13,3 ч. декаметилтетрасилоксана перемешивают 4 часа при 150°; полученную смесь линейных метилполисилоксанов с вязкостью 2500 *спуаз* нагревают до 300°; в течение 30 мин. происходит почти полная деполимеризация полученных полимеров в летучие продукты. К отдельной пробе добавляют 0,72 ч. трифенилфосфита и нагревают 30 мин. при 300° для удаления летучих; потери при этом составляют 19%; остаток имеет вязкость 4300 *спуаз* и после фильтрования дает стабильное к нагреванию масло. В других примерах описаны аналогичные способы обработки жидких полимеров, а также метилполисилоксанового эластомера. В последнем случае наряду с повышенной термостабильностью достигается также снижение остаточной деформации при сжатии. В. Пахомов

52849 П. Удаление катализатора полимеризации (Removal of polymerizing agents) [General Electric Co.]. Австрал. пат. 201103, 29.03.56

Способ состоит в том, что полиорганосилоксан, имеющий вязкость ⩾500 000 *спуаз*, полученный полимеризацией низкомолекулярного продукта в присутствии катализатора и содержащий в себе указанный катализатор, тщательно месят с водой, которую затем удаляют. В. Пахомов

52850 П. Эластопластическая масса. Едличка (Elastoplastische Kunstharzmasse. Jedlicka Helmut). Пат. ФРГ 942225, 26.04.56

Массу, состоящую из смеси большей доли (напр., 60%) неотверждаемого кремнийорганич. эластомера с меньшей долей (напр., 40%) твердой плавкой немодифицированной эпоксидной смолы, получают добавлением эластомера к нагретой до ~100° эпоксидной смоле с последующим тщательным перемешиванием. Продукт обладает эластичностью в пределах от —40° до 150°, клейкостью по отношению почти ко всем материалам, выдерживает без изменений нагревание и продолжительное хранение и пригоден для применения в качестве клея, связующего и герметика. В. П.

52851 П. Способ получения электроизоляционных пластичных масс. Барри (Verfahren zur Herstellung plastischer dielektrischer Massen. Barry Arthur John) [Dow Corning Corp.]. Пат. ФРГ 946186, 26.07.56

Способ состоит в том, что жидкий полисилоксан с вязкостью ⩾50 *сст* при 25°, содержащий 1,9—2,1 CH_3- и C_6H_5-групп на 1 атом Si (из общего числа радикалов CH_3-группы составляют ⩾50%), смешивают с гелем SiO_2, водн. фаза в котором заменена р-рителем, смешивающимся с полисилоксаном. Кол-во геля в композиции составляет 1—35 вес.% от смеси. Вместо геля SiO_2 можно применять смешанные гели SiO_2 и окислов металлов (Al_2O_3), в которых атомное соотношение металл: Si должно составлять <0,22, или же гели SiO_2, содержащие тонкодиспергированные минер. соединения. Для превращения гидрогеля в органогель его можно вначале обработать р-рителем, смешивающимся с водой, но не смешивающимся с полисилоксаном, и затем вторым р-рителем, смешивающимся как с полисилоксаном, так и с первоначально использованным р-рителем. Для удаления р-рителя после смешения с полимером его можно отогнать или экстрагировать избытком жидкого полимера. Последний может быть также использован для разбавления массы. Напр., 100 ч. р-ра жидкого стекла (уд. в. 1,365, содержание Na 8,2%, содержание SiO_2 26,7%, эмпирич. ф-ла Na_2O. 3,36 SiO_2) смешивают с 121 ч. воды, получая р-р с уд. в. 1,165 и конц-ней 18 вес.% .80 объемн. ч. этого р-ра смешивают с 20 объемн. ч. 37,6%-ной HCl; через 16 час. выпавший гель измельчают до частиц размером ~6 *мм*, промывают водой для удаления Cl и затем ацетоном до полного удаления воды. Избыток ацетона сливают, добавляют 400 *мл* полисилоксана с вязкостью 645 *сст* (содержащего 5 мол.% $CH_3SiO_{1,5}$, 90 мол.% $(CH_3)_2SiO$ и 5 мол.% $(CH_3)_3SiO_{0,5}$) и вакуумируют смесь, нагревая ее на кипящей водяной бане для удаления ацетона. Продукт измельчают, добавляя к нему в процессе измельчения еще 700 *мл* полимера и нагревают 3 часа в вакууме при 100° до полного удаления следов ацетона. Конечный материал типа консистентной смазки содержит 5,46 вес.% свободного SiO_2, имеет пенетрацию 25,3 *мм* в исходном состоянии, потери в весе за счет испарения после 24 час. при 200° 1,71% и электрич. прочность 22 *кв/мм*. Продукты используют в качестве уплотнителей в системах зажигания, герметизирующих паст и смазок. А. Жданов

52852 П. Полисилоксановый герметик. Уоррик (Siloxane putty. Warrick Earl L.) [Dow Corning Silicones Ltd]. Канад. пат. 511558, 5.04.55

Герметик содержит 100 вес. ч. растворимого в бензоле полиорганосилоксана с вязкостью ⩾100 000 *сст*,

имеющего алкильные и моноциклич. арильные радикалы, 1—20 вес. ч. мелкодисперсной SiO_2 с объемом пор ⩾4 *см³/г* и теплотой смачивания 0,3—1 *кал* на 1 *см³* объема пор и 100—500 вес. ч. другого наполнителя.
А. Жданов

52853 П. **Продукты присоединения к простым полиэфирам** (Addition products of polyethers) [Henkel and Cie G. m. b. H.]. Австрал. пат. 164153, 4.08.55

Патентуется способ получения соединений, имеющих полиэфирные группы и остатки сернистой к-ты, действием сульфирующих агентов, более энергичных чем конц. H_2SO_4 на полиэфиры, имеющие ⩾3 атомов O в полиэфирной цепи. Сульфирующее в-во берут в кол-ве ⩾3 молей на 1 моль полиэфира, но⩽1 моля на каждый эфирный атом O.
Ю. Васильев

52854 П. **Получение продуктов полимеризации тетрагидрофурана. Мервейн, Моршель** (Verfahren zur Herstellung von Polymerisations produkten aus Tetrahydrofuran. Meerwein Hans, Morschel Heinrich) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 898518, 30.11.53 [Chem. Lbl., 1955, 126, № 6, 1391 (нем.)]

Масло- или воскообразный (в зависимости от условий р-ции) продукт полимеризации тетрагидрофурана получают при обработке последнего катализаторами полимеризации (электрофильные галогениды металлов и неметаллов, галоидоводородные к-ты, галоидангидриды и ангидриды к-т, органич. или неорганич. к-ты, органич. соединения с подвижным атомом галоида, неорганич. галоидные соединения, образующие при гидролизе к-ты, функциональные производные оксосоединений из 1 моля спирта и органич. или неорганич. к-ты, также из двух одинаковых или различных органич. или неорганич. к-т или из эфира сильной к-ты). В качестве добавок к указанным в-вам применяют SO_3.
Л. Макарова

52855 П. **Способ получения высокополимеров из щелочных полифосфатов и четвертичных аммониевых оснований. Семменс, Пенке** (Verfahren zur Herstellung von hochpolymeren Harzen aus Alkalipolyphosphaten und quaternären Ammoniumverbindungen. Semmens Peter William Brett, Penketh George Edward) [Imperial Chemical Inds Ltd]. Пат. ФРГ 946011, 19.07.56

Способ состоит в том, что водн. р-р полифосфата K обрабатывают водн. р-ром красителя, содержащего изотиурониевые группы в виде солеобразных соединений. Для р-ции применяют р-р полифосфата K, который имеет при конц-ии 0,1 вес.% вязкость в 15 раз большую, чем вода. Применяемый р-р красителя имеет pH<6. Напр., 2,5 *г* полифосфата K обрабатывают 50 *мл* р-ра NaCl такой конц-ии, чтобы атомное соотношение K/Na = 0,5. Через 1 час сливают р-р с осадка и растворяют набухшую массу в 180 *мл* воды при сильном перемешивании. Р-р фильтруют и к фильтрату добавляют 270 *мл* р-ра, содержащего 1,5 вес.% синего красителя, полученного при взаимодействии три-(хлорметил)-фталоцианина Cu с тетраметилтиомочевиной. Выпавший осадок промывают водой и высушивают. Получается твердый полимер синего цвета, не размягчающийся при 250°. В других примерах полифосфат K солюбилизируют обработкой ионообменными смолами и на р-р действуют красителем, полученным при взаимодействии тетраметилтиомочевины с ди-(хлорметил)-4,4'-ди-(6-метилбензтиазил-2) -азобензолом или *бис*-хлорметилированным изодибензантроном. Выход полимера во всех случаях близок к теоретическому.
А. Жданов

52856 П. **Способ получения смол из терпенов и малеинового ангидрида. Эльмер** (Verfahren zur Herstellung von Terpen — Maleinsäureanhydrid — Harzen. Ellmer Lars Roland) [Aktiebolaget Statens Skogsindustrier]. Пат. ФРГ 943381, 17.05.56

Способ получения смол состоит в том, что предварительно нагретый скипидар, не содержащий терпенов с сопряженными связями и состоящий в основном из бициклич. терпенов (α- и β-пинена), приливают тонкой струей непрерывно или порциями к расплавленному малеиновому ангидриду при 150—200° в присутствии 0,025—0,25% (от скипидара) 85%-ной H_3PO_4. Р-цию начинают при т-ре ~150°; после экзотермич. стадии т-ру поднимают до 180° и затем до 200°. Конечный продукт прозрачен и окрашен в красный цвет (13—14 по шкале Гарднера). Применение H_3PO_4 ускоряет р-цию и улучшает цвет продукта (10—11 по шкале Гарднера).
Ю. Васильев

52857 П. **Смолистые покрытия для защиты материалов от плесени и влаги** (Resinous compositions for the protection of materials and equipment sensitive to the action of water moisture and mould growth) [Soc. Des Usines Chimiques Rhone-poulenc]. Англ. пат. 722601, 26.01.55

Для защиты от влаги и грибов предмет погружают в состав, содержащий 25—62% поливинилхлорида, очищ. антраценовое масло (не содержащее собственно антрацена, фенола, аминов и серы), с т. кип. 95—130°/10 *мм*, и пластификатор (хлорированные ароматич. или нафталиновые углеводороды, или эфиры адипиновой, фосфорной, фталевой и себациновой к-т). Обработанный предмет нагревают при 75—150°. К составу можно прибавлять стабилизаторы, пигменты, наполнители и фунгициды (монометилнафталин и тионафтен).
К. Швецова-Шиловская

52858 П. **Способ этерификации твердого органического вещества. Фишер, Фосс** (Verfahren zur Veresterung eines organischen Feststoffes. Fischer Heinrich, Voss Walter). Пат. ГДР 9855, 28.11.55

Способ отличается тем, что твердое в-во (целлюлозу), пропитанное катализатором этерификации, помещают рыхлым слоем в вертикальную трубу (соотношение высоты к диаметру ~10 : 1), через которую протекает сверху вниз этерифицирующая смесь (напр., уксусная к-та и ангидрид), сильно разбавленная р-рителем, не растворяющим получаемый эфир (напр., бензолом). Скорость протекания (10—20 *м/час*), конц-ию этерифицирующей смеси, т-ру и другие условия устанавливают таким образом, чтобы повышение т-ры реакционной массы не превышало нескольких градусов; процесс проводят при легко управляемых т-рах (30—50°).
М. Альбам

52859 П. **Сложноэфирные и ацетальные производные пентаэритрита и полипентаэритрита как пластификаторы ацетилцеллюлозы. Барт** (Ester-acetals of pentaerythritol and polypentaerythritols as plasticizers for cellulose acetate. Barth Robert H.) [Heyden Chemical Corp.]. Канад. пат. 515894, 23.08.55

Пластический материал содержит органич. производные целлюлозы и пластификатор, являющийся одновременно сложным эфиром и ацеталем пентаэритрита или полипентаэритрита, в котором ⩾2 OH-групп связаны в ацетальной группировке и по крайней мере одна из оставшихся OH-групп этерифицирована карбоновой к-той. В частности, для пластификации ацетилцеллюлозы применяют в-ва ф-лы $RCHOCH_2C(CH_2O)\cdot(CH_2OCOX)(CH_2OCOY)$, где R — H или алкил, а X и Y — алкил.
А. Дабагова

52860 П. **Сложные алифатические эфиры и пластмассы, их содержащие. Смит, Янг** (Alkyl esters and plastic compositions comprising same. Smith Paul V., Young David W.) [Esso Research and Engineering Co.]. Пат. США 2734884, 14.02.56

Пластмасса состоит из 100 ч. поливинилхлорида и

30—60 ч. нейтр. эфира фталевой, себациновой, азелаиновой или дигликолевой к-ты, этерифицированной смесью первичных алифатич. спиртов с разветвленной цепью, содержащих 10 атомов С в молекуле и отвечающих ф-лам $RCH(R')CH(R'')CH_2OH$ и $RCH_2C(R')(R'')CH_2OH$ (R, R' и R'' содержат 1—5 атомов С каждый и 7 атомов С в сумме), или смеси равных кол-в указанного эфира и изомерных диизооктилфталатов; спирты для приготовления таких эфиров получают гидрогенизацией продукта р-ции между CO, H_2 и олефинами, содержащими 7 или 9 атомов С, соответственно, при 120—205° и 150—400 *ат*. Смешанные предварительно компоненты пластмассы вальцуют 5 мин. при 140—160°, получая материал с повышенной тепло- и морозостойкостью. В. Пахомов

52861 П. Соединения олова, связанные с амидами меркаптокислот, и смолы, стабилизированные ими (Tin compounds linked to mercapto acid amides and resins stabilized therewith) [Argus Chemical Lab., Inc.]. Англ. пат. 737508, 28.09.55

Для стабилизации составов, содержащих хлорированные смолы, напр. сополимеры винилхлорида с винилацетатом, винилиденхлоридом или стиролом, к ним добавляют 0,1—10 вес.% оловоорганич. соединения ф-лы R_nSnX_{4-n} (R — алкил, X — остаток амида из алифатич. монокарбоновой меркаптокислоты, имеющей 2—6 атомов С, и первичного или вторичного неароматич. амина, причем атом Sn связан с S, $n=1,2$ или 3). Напр., к сополимеру винилхлорида и -ацетата добавляют диоктилфталат и стабилизатор, у которого R — C_4H_9, $n=2$ и X — остаток *бис*-(2-этилгексил)-амида тиогликолевой к-ты, или трикрезилфосфат и стабилизатор, у которого R — C_4H_9, $n=2$ и X — остаток *н*-амиламида тиогликолевой к-ты. З. Нудельман

52862 П. Стабилизированные винилароматические соединения. Эриксон (Stabilized vinyl aromatic compounds. Erickson Edwin R.) [Mathieson Alkali Works]. Канад. пат. 515759, 16.08.55

Винилароматические соединения стабилизируют введением небольших кол-в продукта взаимодействия в-ва ф-лы $C_6(R^1)(R^2)(R^3)(R^4)(R^5)OH$ с каталитич. кол-вом $SnCl_4$ при нагревании. В ф-ле R^1, R^2, R^3, R^4 и R^5 — H, OH или углеводородный радикал, при условии, что по крайней мере один из R^1 и R^3 (находящихся в положении 2 и 4 к OH-группе) является OH-группой. Приведены примеры стабилизации замещ. в ядре дихлорстирола продуктами взаимодействия $SnCl_4$ с ди-*трет*-бутилгидрохиноном, *трет*-бутилпирокатехином или пирокатехином. А. Дабагова

52863 П. Стабилизаторы для поливинилхлорида (Vinylchloride polymer composition) [Metal & Thermit Corp.]. Англ. пат. 739766, 2.11.55

Меркаптиды сурьмы $Sb(SR)_3$ получают взаимодействием соединений 3-валентной Sb, напр. Sb_2O_3 или тригалогенида Sb, с меркаптаном RSH, гдд R — C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_6H_{13}, $C_?H_{19}$, $C_{14}H_{29}$, $C_{18}H_{3?}$, $C_6H_5CH_2$, $C_6H_5CH_2CH_2$ и $CH_3C_6H_4$. Напр., получают $Sb(SC_{12}H_{25})_3$ из Sb_2O_3 и $C_{12}H_{25}SH$; $Sb(SC_6H_5)_3$ из Sb_2O_3 и C_6H_5SH, $Sb(SC_8H_{17})_3$ из $SbCl_3$ и *н*-$C_8H_{17}SH$. Меркаптиды Sb пригодны для стабилизации поливинилхлоридных смол. В. Пахомов

52864 П. Способ получения растворов и набухших гелей политрифторхлорэтилена. Фукс, Хойер, Шталлер (Verfahren zur Herstellung von Lösungen und Anquellungen aus Polytrifluorchloräthylen. Fuchs Otto, Hoyer Hans, Staller Anton) [Farbwerke Hoechst A.-G. vormals Meister Lucius & Brüning]. Пат. ФРГ 945660, 12.07.56

Способ получения р-ров и набухших гелей политрифторхлорэтилена (I) отличается тем, что в качестве р-рителей, агентов набухания или пластификаторов применяют кислородсодержащие производные ментана, принадлежащие к классу терпенов или камфоры, имеющие спиртовые, альдегидные, кетонные, сложноэфирные и (или) эфирные группы, причем указанные соединения могут применяться в смеси друг с другом и (или) с другими р-рителями и разбавителями. Напр., карвон вызывает набухание I при 130°, а при 165—170° дает с ним мягкую гомог. прозрачную массу. Терпинеол образует с I при 160° мягкую прозрачную массу, способную формоваться еще при 100° и пригодную для формования самых тонких волокон. Камфора дает при 175° 12%-ный р-р I, остающийся прозрачным и гомогенным при 162°. Соответствующие т-ры для цинеола лежат при 130° и 128°. Приведено ~ 20 индивидуальных и смешанных р-рителей и т-ры помутнения 12%-ных р-ров I в них. Новые р-рители имеют преимущество перед ранее известными (мезитилен, кумол) в том, что последние не дают прозрачных р-ров, и, кроме того, работа с ними при обычном давлении или в открытых сосудах затруднительна из-за близости т-ры растворения и т-ры кипения. В. Пахомов

52865 П. Алкиленполиаминметиленфосфоновые кислоты. Берсуерт (Alkylene polyamine methylene phosphonic acids. Bersworth Frederick C.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 523678, 10.04.56

Патентуются соединения ф-лы $(HO)_2P(=O)CH_2N(R)C_nH_{2n}N(R)(CH_2P(=O)(OH)_2$, где n — число от 2 до 6, а R — H или — $CH_2P(=O)(OH)_2$, и соли, получаемые из них со щел. металлами; в частности патентуются в-ва ф-лы $[(HO)_2P(=O)CH_2]_2NC_2H_4N[CH_2P(=O)(OH)_2]_2$ и $[(HO)_2P(=O)CH_2]_2NC_2H_4NHCH_2P(=O)(OH)_2$. В. Пахомов

52866 П. Прессованные тормозные накладки. Лусид (Molded friction linings. Lucid David E.) [General Motors Corp.]. Канад. пат. 514858, 19.07.55

Накладки состоят из фрикционного наполнителя, модифицированной маслом фенолформальдегидной смолы с отвердителем в качестве основного связующего и дополнительного связующего из маслорастворимого синтетич. каучука, напр. бутадиенстирольного или изопренизобутиленового, с вулканизующими добавками; весовые соотношения между смолой и каучуком лежат в пределах от 1 : 1 до 7 : 1. В. Пахомов

52867 П. Изделия и способ их изготовления. Росс (Composite article and method of making same. Ross Jack S.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 513120, 24.05.55

Изделие состоит из множества слоев ткани, склеенных связующим. Последнее получают при испарении воды из дисперсии, содержащей эластичный каучукоподобный материал (I), частично конденсированную смолу (II), катализатор — гидроокись щел. металла, пигмент и казеинат NH_4. В качестве I используют сополимеры стирола с бутадиеном или изопреном, а также полихлоропрен или сополимеры бутадиена с акрилонитрилом в смеси с вулканизирующими в-вами. II получают при частичной конденсации 1 моля многоатомного фенола, имеющего OH-группы в положении 1,3 (резорцина), с 2—3 молями альдегидов (CH_2O). Соотношение между I и II таково, что содержание многоатомного фенола в II составляет 6,75—15% от веса I, а общее кол-во I и II в дисперсии равно 30—50%. Б. Киселев

52868 П. Слоистые изделия с нерастрескивающимся покрытием и способ их изготовления. Паттерсон (Laminated articles having craze resistant coatings, compositions for producing coatings and processes of making both of same. Patterson Donald G.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512201, 26.04.55

Способ произ-ва листовых материалов заключается в том, что на поверхность листа целлюлозного волок-

нистого материала наносят из р-ра смесь термореактивной (мочевино- или меламиноформальдегидной) смолы, пигмента и стеклянных волокон, высушивают и прессуют при нагревании; на поверхности материала образуется нерастворимая неплавкая пленка. Р-рителями для смолы служат вода или спирт (этанол). Соотношение между смолой и р-рителем составляет 1 : 1,5—5; соотношение между стеклянным волокном и смолой лежит в пределах 1 : 1—9; диаметр стеклянных волокон составляет 4—11 μ. При использовании меламиноформальдегидной смолы последняя содержит на 1 моль меламина 1,5—3,5 моля формальдегида. Б. Киселев

52869 П. Эластичные листы, защищающие от излучения, и их производство (Feuilles élastiques protégeant contre les rayonnements et articles fabriqués a partir de ces feuilles) [Badische Anilin- & Soda-Fabrik (I. G. Farbenindustrie A.-G. «In Auflösung»)]. Франц. пат. 1060624, 5.04.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 23, 5437 (нем.)]

Эластичные листы, защищающие от рентгеновских лучей, получают из полимеров или сополимеров эфиров акриловой к-ты. Р-ры или водн. эмульсии этих полимеров смешивают с не растворимыми в воде соединениями Pb ($PbSO_4$, PbO (I)), взятыми в кол-ве 87—96%; из смеси изготовляют мягкую эластичную пленку, которая при 100—180° становится еще более эластичной. Ее можно наносить на бумагу, ткань и другие волокнистые материалы или покрывать слоем полиизобутилена, содержащего I. Напр., 87,5 ч. I смешивают с водн. эмульсией, содержащей 6,25 ч. полиэтил- и 6,25 ч. полибутилакрилата, удаляют воду, вальцуют 10—20 мин. при 80—90° и раскатывают пленку, которую прессуют 5 мин. при 160° и 50 *атм*. Степень абсорбции лучей пленкой толщиной 1 *мм* соответствует абсорбции листовым Pb толщиной 0,7 *мм*. Р. Франкфурт

52870 П. Способ соединения ориентированных термопластичных пленок. Баниган (Process of heat-sealing tensilized thermoplastic films. Banigan Thomas Franklin) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2719100, 27.09.55

Способ соединения ориентированных в различных направлениях пленок из полиэтилентерефталата заключается в том, что между поверхностями соединяемых пленок помещают ненапряженную пленку из аморфного полиэтилентерефталата, пакет слегка спрессовывают и нагревают до ~170°. Б. Киселев

52871 П. Способ изготовления из кристаллического поливинилиденхлорида трубок с неслипающимися стенками. Айронс (Process for the manufacture of crystalline vinylidene chloride polymer tubing whose walls do not cohere. Irons Carroll R.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 515711, 16.08.55

Трубки изготовляют шприцеванием их сверху вниз в охлаждающую ванну, в которой трубки переохлаждают, сжимают и наполняют смазочной жидкостью от точки сжатия до уровня, близкого к уровню охлаждающей жидкости в ванне, после чего их вытягивают с целью ориентации. Усовершенствование состоит в том, что противодействующий слипанию тонкоизмельченный твердый агент (порошок слюды или крахмала), диспергированный в газовой струе, вводят непрерывно и с равномерной скоростью внутрь трубки, в пространство между мундштуком шприцмашины и смазочной жидкостью, отклоняя взвесь в сторону размягченных стенок трубки; струю газа непрерывно удаляют; порошок покрывает внутренние стенки трубки, частично вкрапливаясь в них. Я. Кантор

52872 П. Термостойкая ткань с покрытием из сплавленных политетрафторэтилена и криолита. Фей (Heat resistant fabric coated with a fused composition comprising polytetrafluoroethylene and cryolite, and method of producing same. Fay Robert E., Jr) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Пат. США 2717220, 6.09.55

Ткань имеет покрытие из сплавленной композиции, содержащей политетрафторэтилен и 5—40 вес.% криолита. Б. Киселев

52873 П. Склейка покрытий из поливинилхлорида с найлоновой тканью. Ван-Эттен (Adhesion of polyvinyl chloride coatings to nylon fabric. Van Etten Howard A.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 511559, 5.04.55

На найлоновую ткань наносят из дисперсии по крайней мере с одной стороны тонкое покрытие из растворимого в спирте замещ. у N алкоксиметилполиамида и покрывают ткань дисперсией поливинилхлорида. Обе дисперсии содержат летучий р-ритель, причем в одной из дисперсий в составе р-рителя находится высококипящий кетон — циклогексанон, фенхон, изофорон или дигидроизофорон. В качестве N-алкоксиметилполиамида используют производные гексаметилендиамина и адипиновой или себациновой к-т, в которых алкоксигруппа содержит 1—4 атома С, напр., N-метоксиметилполигексаметиленадипинамид. Расход полиамида составляет 13,5—50,8 *г/м²*. После удаления р-рителя получается гладкое однородное покрытие. Р. Ф.

52874 П. Способ обработки ткани. Кетлти (Process of finishing fabrics and the fabrics so produced. Kettlety Howard W.) [American Viscose Corp.]. Канад. пат. 511145, 22.03.55

Гибкая эластичная водостойкая газонепроницаемая ткань соткана из нитей, состоящих из синтетич. (полиамидных) волокон. Нити, образующие поверхность ткани, покрыты непрерывной эластичной пленкой из синтетич. ненасыщ. эластомера (неопрена). В точках пересечения внутренних нитей пленка отсутствует, благодаря чему, ткань может растягиваться без разрушения и отставания пленки. Б. Киселев

52875 П. Упаковочный материал. Мэффи, Серматтей (Packaging materials. Murphy Clyde G., Sermattei John P.) [E. I. du Pont de Nemours and Co.]. Канад. пат. 511374, 29.03.55

Пластическая композиция, образующая упаковочный материал при нанесении на основу распылением, состоит из 1,4—10 ч. поливинилбутираля (I) с стандартной вязкостью 40—60 *спуаз*, 1 ч. поливинилацетата (II) с стандартной вязкостью 55—70 *спуаз*, 5—25% (от веса смол) совмещаемого пластификатора (трикрезилфосфата), 10—40% масла, ингибирующего процесс коррозии и смеси р-рителей. Смесь содержит не менее двух р-рителей, 30—70% которых испаряются подобно ацетону и 70—30% — подобно этиловому спирту. Общая вязкость р-ра составляет 225—2000 *спуаз*. В частности, композиция содержит (в %): I (50 *спуаз*) 7,7; II (60 *спуаз*) 3,8; трикрезилфосфата 1,7; масла 2,8; этилового спирта 27,3; толуола 14,7; ацетона 42,0. Б. Киселев

52876 П. Слоистый материал из бумаги и мешки для упаковки липких полимеров. Линда (Paper base laminates and bags for packaging tacky polymeric materials. Linda Frank R.) [St. Ragis Paper Co.]. Канад. пат. 513524, 7.06.55

Многослойный бумажный пакет состоит из нескольких вложенных один в другой бумажных пакетов. Последний внутренний пакет облицован непроницаемой пленкой из эластичного полимера (полиэтилена), покрытого масляныстым в-вом. Полиэтиленовая пленка приклеена к бумажному пакету плавким воскоподобным клеем, который позволяет легко извлекать пленку из бумажных пакетов. Благодаря этому упакованный полимер может быть легко извлечен вместе с полиэтиленовой пленкой из упаковки. Б. Киселев

52877 П. Способ получения пеноматериалов на основе полиэфирных смол. Сак, Фуркад, Валле

(Procédé d'obtention de résines du type polyesters sous forme alvéolaire. Sack Henri, Fourcade Robert, Walle Thèrèse van de) [Houillères du Bassin Nord et qu Pas-de-Calais]. Франц. пат., 1108425, 12.01.56

Способ получения жестких и эластичных пеноматериалов отличается тем, что предварительно приготовленный ненасыщ. полиэфир сшивают обработкой водой после добавления органич. диизоцианата и добавлением винилового или аллилового производного с последующей полимеризацией при необходимости в присутствии ускорителя; на 100 ч. ненасыщ. полиэфира добавляют предпочтительно 5—20 ч. диизоцианата и 10—30 ч. винилового или аллилового производного; в случае относительно низкого содержания диизоцианата добавляют порообразователь, являющийся одновременно катализатором и ускорителем виниловой полимеризации. Напр., к 300 *г* диаллилфталата добавляют полиэфир (гидроксильное число ~150, кислотное число ~5), полученный конденсацией смеси (в *г*) 2000 дипропиленгликоля, 900 фталевой к-ты и 1000 малеиновой к-ты, 0,3 *г* гидрохинона, 3 капли CH_3COCl и 300 *г* гексаметилендиизоцианата и нагревают 30—45 мин. при 110°. Затем добавляют 1% перекиси метилэтилкетона и 0,05% нафтената Co и быстро вводят 1,5% воды. Оба процесса идут одновременно без дополнительного нагревания с образованием пеноматериала. В случае введения вместо перекиси и ускорителя 2% порофора N тепло, выделяющееся в результате р-ции с диизоцианатом после добавления 1,5% воды, вызывает разложение порофора N, что приводит к полимеризации и дополнительному вспениванию. В. Пахомов

52878 П. Производство термопластичных пенопластов. Мак-Интайр (Manufacture of cellular thermoplastic products. McIntire Otis R.) [The Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 512715, 10.05.55

Для получения изделий из термопластичных пенопластов с миним. размером 50 *мм* в аппарат помещают твердый термопластичный полимер или сополимер моновинилароматич. соединения и вводят газообразное в-во (олефин с 3—4 атомами C), которое способно растворяться в полимере. Содержимое аппарата нагревают под давлением до т-ры, не превышающей крит. т-ру газа, так, чтобы образовался текучий гель, который затем выдавливают из аппарата через отверстие диам. 19—250 *мм*. При выдавливании происходит вспенивание материала. Кол-во пенообразователя берется таким, чтобы материал обладал достаточной подвижностью при выдавливании и чтобы в результате полного испарения газообразователя, происходящего с поглощением теплоты испарения, образующийся пенопласт имел т-ру от —30 до 85°. Л. Чернина

52879 П. Конструкции из пенопластов. Саймон Томас, Диксон (Composite cellular plastic structure. Simon Eli, Thomas Frank W., Dixon Lloyd A. Jr) [Lockheed Aircraft Corp.]. Пат. США 2728702, 27.12.55

Для произ-ва авиационных конструкций изготавливают металлич. обшивку, образующую пустотелый элемент с желаемыми внешними контурами, наносят на внутреннюю поверхность обшивки жидкий клей и напрессовывают стеклянную ткань на покрытую клеем поверхность. Внутрь конструкции заливают состав, который вспенивается на месте и заполняет элемент, проникая в пустоты между нитями ткани и приклеиваясь к стеклянным волокнам. При этом пеноматериал прочно связывается с обшивкой, образуя монолитную конструкцию. При напрессовке стеклянной ткани необходимо избегать пропитки ткани клеем. Б. Киселев

52880 П. Контейнеры, обладающие теплоизоляционными свойствами (Container having thermal insulating properties) [Sponge Rubber Products Co.]. Англ. пат. 716724, 13.10.54 [Rubber Abstrs, 1955, 33, № 1, 26 (англ.)]

Эластичные, но сохраняющие форму контейнеры формуют из пенополивинилхлорида, имеющего упрочненный не вспененный поверхностный слой. Изделия обладают теплоизоляционными свойствами и могут быть использованы для хранения льда. См. также англ. пат. 714606 (РЖХим, 1955, 56914). А. Жданов

52881 П. Способ получения селективных к комплексообразующим ионам металлов ионообменных смол. Бём (Verfahren zur Herstellung von für Komplex-bildende Metallionen selektiven Ionenaustauschern. Böhm Roland) [VEB Farbenfabrik Wolfen]. Пат. ГДР 10801, 28.11.55

Хлорметилированные сополимеры пространственного строения из углеводородов обрабатывают аминокарбоновыми к-тами, их солями или сложными эфирами в щел. среде, или же сополимеры сначала обрабатывают NH_3 или амином и на полученный продукт, имеющий основную р-цию, действуют галоидкарбоновыми к-тами, их солями или сложными эфирами; амино- или галоидкарбоновые к-ты или их производные применяют в избытке. Напр., 50 ч. хлорметилированного сополимера, полученного из стирола и дивинилбензола, подвергают набуханию в 100 ч. диоксана и при т-ре кипения добавляют в течение 4 час. 120 ч. этилендиамина. После отделения от жидкой фазы и промывки NaOH 50 ч. полученной смолы подвергают набуханию в воде. При кипячении в течение 5 час. добавляют р-р 750 ч. хлоруксусной к-ты и 400 ч. соды в 2000 ч. воды. Полученная смола обладает селективностью к комплексообразующим ионам металлов и регенерируется с помощью к-ты. В равновесном состоянии с 0,05 *М* р-ром $CuSO_4$ при pH 3 1 *г* смолы поглощает 1,75 *мжв* Cu^{2+}. М. Альбам

52882 П. Сополимеры ненасыщенных сульфокислот и полиненасыщенных соединений. Дадли (Copolymers of unsaturated sulfonic acids and polyunsaturated compounds. Dudley James R.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 512667, 10.05.55

Гранулированную не растворимую в воде катионообменную смолу получают сополимеризацией 1—20 молей винилсульфокислоты и 1 моля N.N'-метилендиакриламида. Полученный гель отверждают и гранулируют. Л. Чернина

52883 П. Способ получения клеев. Лысый (Způsob výroby lepidel. Lysý Jan). Чехосл. пат. 83683, 5.05.55

Способ получения клеев конденсацией меламина (I) с формальдегидом (II) в присутствии сахарида отличается тем, что I конденсируют с II в присутствии поливинилового спирта и сахарида (гидролизованного крахмала или сахара) в кол-ве, не превышающем 50% от веса I. Напр., 126 *г* I конденсируют с 500 *мл* 35%-ного водн. II в присутствии 40 *г* поливинилового спирта и 53 *г* гидролизованного крахмала при pH 9. Конденсация продолжается 4—5 час.; в результате образуются эфирные связи между метилолмеламином и OH-группами поливинилового спирта и сахарида. Продукт упаривают, выливают на противень и после нескольких дней сушки размалывают в порошок. Прочность склейки древесины этим клеем достигает 100—120 $кГ/см^2$, после 48 час. в воде — 80—90 $кГ/см^2$. В. Пахомов

52884 П. Смолы, содержащие нитрильные группы (Resins containing nitrile groups) [Dunlop Rubber Aust. Ltd]. Австрал. пат. 166847, 23.02.56

Патентуются продукты р-ции многоатомного фенола, низшего алифатич. кетона и полимера или сополимера, содержащего нитрильные группы. Смолы применяются для клеев. Я. Кантор

52885 П. Клеи, содержащие альгинаты. Валландигем (Alginate containing adhesive compositions. Vallandigham Vance V.) [Kelco Co.]. Канад. пат. 509072, 11.01.55

Клей содержит воду, твердое крахмалистое в-во, имеющее клеящие свойства, и 0,2—2% (от твердых в-в) водорастворимой (Na- или NH_4-) соли альгиновой к-ты. А. Жданов

52886 П. Клей для облицовочных плиток и подобных изделий. Дилл (Adhesive composition for wall tile or the like. Dill Charles E.) [Patent and Licensing Corp.]. Канад. пат. 515910, 23.08.55

Клей содержит 4—6 вес. ч. балаты или гуттаперчи, 1 вес ч. сополимера стирола и модифицированной глицерофталатом и соевым маслом алкидной смолы, наполнитель, пигмент и летучий р-ритель; кол-во сополимера составляет 25—40 вес.% от клея. Я. Кантор

52887 П. Гуммированная лента, неполностью покрытая с обеих сторон клеящим веществом. Лессер (Doppelseitig mit selbstklebenden, den Träger nicht vollflächig bedeckenden Klebstoffen ausgerüsteter Klebestreifen. Lesser Otto) [Claus Koenig]. Пат. ФРГ 933943, 6.10.55

Лента представляет подложку (из бумаги, полотна, прозрачной пленки на целлюлозной основе), по обеим сторонам которой нанесено продольными полосами клеящее в-во (напр., на основе каучука) со свободными от клея промежутками. Полосы смещены так, что каждой гуммированной полосе на одной стороне подложки соответствует негуммированная полоса на обратной стороне. Лента перфорирована вдоль полос и заканчивается негуммированным концом (для захвата при развертывании). Рекомендуется пропитывать негуммированную поверхность подложки воском или подобным в-вом; в этом случае лента не требует прокладки при свертывании. Применяется для прикрепления чертежной бумаги к доске, для переплетения и подклейки бумаг и т. п. целей. Я. Кантор

52888 П. Способ изготовления липких лент и повышения их клейкости. Иэрр (Procédé pour augmenter le pouvoir adhesif de certaines bandes servant à la contention de pansements et bandes ainsi obtenues. Huerre J. B. E. M. J.). Франц. пат. 1051615, 18.01.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 2, 411 (нем.)]

На одну из сторон тканевой ленты наносят слой клейкой массы, состоящей из продукта конденсации алифатич. или ароматич. альдегида с виниловым спиртом, сополимера стирола и изобутилена, пластификатора (напр., органич. фосфата, фталата, пэнтахлордифенила) и наполнителя (напр., соли, окиси или инертного в-ва растительного происхождения). Другую сторону ленты покрывают пластмассой с целью получения гладкой блестящей поверхности. При наматывании ленты клейкая сторона соприкасается с гладкой стороной. Клейкая масса содержит (в вес. ч.) 700—900 поливинилацеталя 1000 сополимера стирола и изобутилена, 200—300 $CaCO_3$ и 900 диоктилфталата. Я. Кантор

52889 П. Клейкая лента. Холмен, Ландквист (Pressure-sensitive adhesive tape. Holmen Reynold E., Lundquist William E.) [Minnesota Mining & Manufacturing Co.]. Пат. США 2733169, 31.01.56

Способ получения стойкого к действию р-рителей проклеенного волокнистого материала, пригодного для применения в качестве подложки для клейкой ленты, состоит в том, что смешивают р-р (в летучем органич. р-рителе) азотсодержащего полиэфира и небольшое кол-во альдегидного отвердителя, достаточное для получения термореактивной тонкой пленки, имеющей модуль ~2,1—11 *кГ/см²* при 100%-ном удлинении и прочность ⩾5 *кГ/см²* при удлинении ⩾ 300%, напр. 2—6% растворимой термореактивной меламинформальдегидной смолы с кислым катализатором; смесью пропитывают тонкий пористый гибкий волокнистый материал, сушат и нагревают для отверждения полимера и проклейки материала. Полиэфир является растворимым продуктом конденсации, имеющим низкое кислотное число, полученным при нагревании эквимолярных кол-в реагирующих компонентов, представляющих собой: а) дикарбоновые к-ты, из которых ⩾80% имеют ⩾ 4 атомов С в главной цепи и COOH-группы при различных атомах С и в основном не содержат сопряженных двойных связей; ⩽20% дикарбоновых к-т составляют малеиновая, фумаровая, итаконовая и цитраконовая к-ты или аддукты малеинового ангидрида и сопряженных диенов; б) соединения, способные к р-ции с к-тами — диэтаноланилин, неспособные к циклизации моноалканоламины, имеющие единственную NH_2-группу, неспособные к циклизации N-углеводородзамещенные моноалканоламины с единственной вторичной аминогруппой, гликоли и смеси названных в-в, обязательно содержащие диэтаноланилин в кол-ве, достаточном для того, чтобы по меньшей мере одна N-арильная группа приходилась в среднем на каждые 100 атомов полимерной цепи, содержащей такие группы; относительные кол-ва названных компонентов обусловлены тем, что: 1) если кол-во диэтаноланилина недостаточно для того, чтобы по меньшей мере одна N-арильная группа в среднем приходилась на каждые 50 атомов полимерной цепи, соединяющей такие группы, то соединения (б) должны включать по меньшей мере небольшую часть неспособного к циклизации моноалканоламина с единственной аминогруппой; 2) если дикарбоновые к-ты содержат значительную долю к-т, способных легко образовывать циклич. имиды, то указанный нециклизующийся моноалканоламин с единственной NH_2-группой должен быть в основном исключен. Напр., 1090 ч. диэтаноланилина, 910 ч. димеризованных жирных к-т, 538 ч. дигликолевой к-ты и 53 ч. малеинового ангидрида нагревают в 525 ч. ксилола (I) в закрытом сосуде в атмосфере N_2 при перемешивании, причем отгоняющаяся с I вода удаляется, а I возвращается в реактор. Затем периодически отгоняют часть I для повышения т-ры. Р-цию ведут 8 час. при 140—180°, 8 час. при 185—200° и 2 часа при 200°. По охлаждении разбавляют изопропанолом и I (2 : 1) до 61%-ной конц-ии; кислотное число смолы 11,3. К части р-ра добавляют 3% (от веса твердых в-в) растворимой термореактивной меламинформальдегидной смолы (Мелмак 248-8), 0,06% фталевого ангидрида и 0,05% метилен-*бис*-фенола в качестве антиоксиданта. Отлитую пленку сушат 2 часа при 100°. Пленка имеет прочность 10,7 *кГ/см²*, удлинение 785% и модуль Юнга 3,6 *кГ/см²*. Смесь наносят на пористую креповую пропиточную бумагу, сушат и нагревают 30 мин. при 120°, получая подложку для клейкой ленты. Подложка без клейкого слоя пригодна для временной защиты клеевой поверхности ленты (в процессе произ-ва). В. Пахомов

52890 П. Композиции-диэлектрики. Росс, Аллисан (Dielectric compositions. Ross Sidney D., Allison William M.) [Sprague Electric Co.]. Пат. США 2719182, 27.09.55

Композиция, применяемая в качестве диэлектрика, состоит из жидкого полиизобутилена с мол. в. 300—5000 и иодным числом 25—65 и бензила в кол-ве 0,1—5%. Б. Киселев

52891 П. Огнестойкие изолированные проводники. Шатцель (Flame-resistant insulated conductors. Schatzel R. A.) [Rome Cable Corp.]. Англ. пат. 713174, 4.08.54 [Rubber Abstrs, 1954, **32**, №11, 497 (англ.)]

Изолированный электрич. проводник имеет изоляцию, содержащую 60—90% полиэтилена, 40—10%

смеси хлорсодержащего органич. соединения и бората Zn или окиси Sb, феноксипропеноксид, мягчитель и пластификатор. В частности, изоляция провода содержит (в %): 68—78 полиэтилена, 13,5—10,5 хлорированного парафина, 13,5—10 окиси Sb, 2—0,5 феноксипропеноксида, 1,5—0,5 стеарата Ca и 1,5—0,5 трикрезилфосфата. Ф. Нанкина

52892 П. **Способ соединения электрических проводов.** **Бейтзелл, Гранди** (Method of splicing insulated conductor. Batezell Alfred P., Grandy Andrew J.). Пат. США 2730473, 10.01.56

Способ состоит в том, что с концов соединяемых проводов удаляют изоляцию, сращивают концы, обкладывают место соединения предварительно отформованными полуцилиндрич. листами или соответствующей формы полосами из термопластичного материала и сплавляют изоляцию при нагревании под давлением. Описано быстродействующее ручное приспособление рычажного и пружинного типа, имеющее обогреваемые штампы для прессования, куда укладываются полосы термопластичного материала и сращиваемые провода. Б. Киселев

См. также: раздел *Химия высокомолекулярных веществ* **и рефераты:** Общие вопросы 52368, 52372, 52394, 52399, 52402. Полимеризационные смолы 51574, 51684, 52461, 52466, 52517, 52664, 53324. Фенолформальдегидные смолы 52664, 52938, 52939, 53018, 53019. Мочевиноформальдегидные смолы 51797. Кремнийорганические соединения 52507, 53339. Пластификаторы 52371, 52372. Стабилизаторы 52376, 52377. Поропласты 52498. Ионообменные смолы 50920, 50923, 50971, 52102, 52505, 53098. Применение побочных продуктов ядерного реактора 51737. Научные учреждения 50316, 50317

ЛАКИ. КРАСКИ. ЭМАЛИ. ОЛИФЫ. СИККАТИВЫ

Редактор *М. Ф. Сорокин*

52893. **Новое в области лакокрасочных материалов пигментов, сырья для лаков и красок.**— (Neuere Entwicklungen auf den Arbeitsgebieten der Pigmente, Lackrohstoffe und Anstrichmittel.—), Farbe und Lack, 1955, 61, № 4, 162—187 (нем.)

Краткие сведения о пигментах, красителях и наполнителях, пленкообразующих в-вах, пластификаторах, р-рителях для лаков и красок. Указаны хим. составы, сорта, свойства, области применения. См. РЖХим, 1955, 47656. М. Гольдберг

52894. **Получение лаков. Фарбер** (Varnish making. Farber Benjamin), Paint Ind. Mag., 1956, 71, № 5, 20, 22—24, 50—51 (англ.)

Составные части, классификация, качеств. требования и общие вопросы произ-ва лаков. Примеры варки лаков из фенольной смолы и тунгового масла, а также с введением дегидратированного касторового масла. Примеры расчета рецептуры — потребного кол-ва пентаэритрита при получении смоляного эфира и при получении соевых алкидов, включая определение требующихся кол-в соевого масла и воды. Алкидные связующие можно полимеризовать до более высокого мол. веса, чем масляно-смоляные лаки, без наступления желатинизации. Большинство матовых алкидных связующих имеет более высокое содержание фталевого ангидрида, сильнее полимеризованы и более вязки, даже при низком содержании твердых в-в. Б. Шемякин

52895. **Эфиры кремневой кислоты. Ратгоуский** (Estery kyseliny křemičité. Rathouský Jiří), Chem. průmysl, 1956, 6, № 3, 115—118 (чеш.)

Указываются способы приготовления и применения эфиров (пропитка дерева, в лакокрасочной пром-сти в произ-ве строительных материалов). М. Юржица

52896. **Исследование глицериновых смол. Хайнд** (Glycerine resin research. Hing John D.), Paint and Varnish Prod., 1955, 45, № 3, 30—31, 58 (англ.)

Общие сведения об алкидных смолах. М. Гольдберг

52897. **Тиксотропные алкиды. Тремен** (Alkydes thixotropiques. Tremain A.), Chim. peintures, 1956, 19, № 8, 297—302 (франц.)

Тиксотропные алкиды (I) в виде гелей, уменьшающих вязкость под действием усилия сдвига, или встряхивания, готовят взаимодействием обычного масляного алкида с полиамидной смолой. Структуру геля (от жидкой до каучукоподобной) и тиксотропные свойства можно варьировать. Для разбавления I рекомендуют алифатич. р-рители, так как ароматич. углеводороды, кетоны и эфиры ослабляют структуру геля, а спирты разрушают его. I можно применять для декоративных красок, наносимых кистью; такие краски стойки к хранению, пигмент в них не оседает, они могут быть матовыми, блестящими и полуматовыми, в зависимости от взятого алкида. Приведены характеристики трех смол и рецептуры белых красок. Б. Брейтман

52898. **Силиконы и их применение для защитных покрытий. Кан** (Silicones and their application in protective coatings. Cahn Harold L.), Offic. Digest, 1956, 28, № 378, 590—602 (англ.)

Общие сведения о кремнийорганич. смолах и покрытиях на их основе. Б. Ш.

52899. **Алкидные смолы, модифицированные ненасыщенными жирными кислотами соевого масла. Сакураи, Фудзивара** (尿素分離法による大豆油多不飽和脂肪酸で變性したアルキッド樹脂の研究. 櫻井洸, 藤原正雄), 工業化學雜誌, Korë кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Industr. Chem. Sec., 1955, 58, № 11, 934—937 (японск.)

Ненасыщенные жирные к-ты (I) соевого масла, полученные выделением комплекса с мочевиной, обрабатывают фталевым ангидридом (1 моль) и глицерином (2 моля) при нормальном и уменьшенном давлении, или в присутствии ксилола. Измерялось кислотное число, вязкость, цвет, склонность к пожелтению, время высыхания и т. д. Применение ксилола улучшает качества продукта, получаемого при прямом нагревании, по всем испытуемым показателям. Подобные испытания для жирных к-т льняного масла показывают, что I дают лучшие алкидные смолы, что предположительно объясняют содержанием линолевой к-ты. Н. С.

52900. **Акрилонитрил в лакокрасочных покрытиях. Пулман** (Acrylonitrile in surface coatings. Pullman J. C.), Paint and Varnish Prod., 1956, 46, № 7, 27—34, 109 (англ.)

Обзор областей применения сополимеров акрилонитрила со стиролалкидными, винилиденхлоридными смолами и оксидированными высыхающими маслами. Библ. 30 назв. К. Беляева

52901. **О развитии нитроцеллюлозных лаков за 1946—1955 гг. Криси** (Developments in nitrocellulose lacquers between 1946 and 1955. Creasy J.), Prod. Finish., 1956, 9, № 7, 81—86 (англ.)

Кратко рассматриваются общие вопросы развития синтеза сырьевых материалов, разработки нитроцеллюлозных лаковых составов и улучшения методов распыления. Принцип распыления лаков при повышенных т-рах получил должное применение с появлением необходимого оборудования; разобраны преимущества и недостатки метода. Описаны основы электростатич. и аэрозольной систем распыления. Б. Шемякин

52902. **Области применения асфальтовых эмульсий. Уикс** (From automobiles to bridges Is range of asphalt emulsions. Weeks C. C.), Canad. Paint

and Varnish Mag., 1955, 29, № 3, 8, 10, 12, 14, 54, 56—67 (англ.)

Краткие сведения об истории применения асфальтов, их хим. составе и свойствах. Применение асфальтовых эмульсий (I) позволяет избежать недостатков, свойственных покрытиям расплавленными асфальтами — хладотекучести и склонности к растрескиванию. Нанесение I не требует нагрева и может производиться на мокрую поверхность. Пленки I высыхают быстрее асфальтовых лаков, в пленке которых долго задерживается остаточный р-ритель; вследствие отсутствия р-рителя I не портят качества пищевых продуктов, не имеют запаха и не горючи. Они не вызывают коррозии металлов. Недостатками I являются: способность к замерзанию при низких т-рах, повреждаемость свеженанесенной эмульсии от дождя и, в некоторых случаях, реэмульгирование покрытия при воздействии воды. I используют для защиты аппаратуры, баков, строительной стали, подвижного состава, мостов, бетона и кровель зерновых элеваторов, конструкций зданий, плотин. М. Гольдберг

52903. **Вопросы, возникающие при образовании эмульсионной поливинилацетатной краски.**— (Problèmes qui peuvent se presenter lors de la formation de peintures-emulsions à base d'acétate de polyvinyle.—), Chim. peintures, 1956, 19, № 6, 219—225 (франц.)

Кратко описаны эмульсионная полимеризация винилацетата, пластификаторы, свойства получаемых пленок красок, требования, предъявляемые к эмульсионным краскам на основе поливинилацетата, основные компоненты этих красок, вопросы стабильности краски при хранении. Б. Брейтман

52904. **Новые достижения в области сырьевых материалов для эмульсионных красок. Коган, Кларк** (New developments in chemicals for emulsion paints. Cogan Howard D., Clarke F.), Offic. Digest, 1956, 28, № 380, 764—772. Discuss. 772—774 (англ.)

Исследовалось влияние эмульгаторов и защитных коллоидов при синтезе эмульсионным методом сополимеров винилацетата с другими виниловыми эфирами: бутиратом, кротонатом, пропионатом, 2-этилгексоатом, а также с бутил- и 2-этилгексилакрилатами — ди-2-этилгексилмалеатом на стабильность получаемых латексов при хранении. Установлено, что свойства латекса зависят не только от кол-в природы эмульгаторов и защитных коллоидов, но и от состава мономеров и технологич. режима. К. Беляева

52905. **Синтетические органические пигменты. Систематический обзор общих свойств. Ивенсен** (Synthetic organic pigments. A systematic review of general properties. Evensen E.), Paint Manufact., 1956, 26, № 8, 284—286, 300 (англ.)

Многочисленные торговые названия пигментов, особенно в тех случаях, когда они не находятся во взаимосвязи с хим. составами, часто могут служить источником ошибок при их применении. Приведена классификация органич. пигментов на красочные лаки, тонеры, пигментные красители, металлич. координационные соединения. Описанная классификация и общие свойства отдельных красочных групп позволяют предопределять поведение каждой группы в различных средах и условиях применения. Б. Шемякин

52906. **Влияние катализаторов и температуры на скорость окисления льняного масла. Статья 1. Уехара** (Oxidation rate of linseed oil under the influence of catalysts and temperatures-paper I. Yehara Haj), Amer. Paint J., 1955, 40, № 7 — A, 26—27, 29—35, 37 (англ.)

Изучено влияние 3 катализаторов — нафтената кобальта (I), нафтената магния (II) и нафтената свинца (III) — при т-рах 25, 45, 65, 75 и 85° на скорость окисления льняного масла, оцениваемую по кол-ву абсорбированного кислорода. При 25° указанные катализаторы незначительно влияют на скорость окисления, но при 45° и выше зафиксирована большая скорость окисления. По активности катализаторы располагаются в ряд: I—II—III. Комбинация I с II приводит к аддитивному увеличению скорости окисления, тогда как комбинация II с III уменьшает скорость окисления. При 45—85° тройной катализатор менее чувствителен к изменениям т-ры, чем любой двойной или одинарный. Процесс окислительной полимеризации протекает в 4 стадии: 1-я — активация кислорода, 2-я — начальная стадия, 3-я — стадия распространения и 4-я — стадия затухания процесса. В. Белобородов

52907. **Изучение продуктов взаимодействия рыбьего жира и льняного масла с малеиновым ангидридом. Доадрио, Фернандес-Марсоль** (Estudio de aceites maleinizados de pescado y linaza, Doadrio A., Fernandez Marzol J. M.), An. Real soc. española fis. y quim., 1955, B51, № 9—10, 531—540 (франц.; рез. англ. исп.)

Обработка малеиновым ангидридом высыхающих масел значительно улучшает их качество как сырья лакокрасочной пром-сти. Описаны результаты опытов с рыбьим жиром и льняным маслом. При этом определяли кислотное число, число омыления, коэф. преломления, йодное число и содержание свободного малеинового ангидрида. Продукты р-ции подвергались термич. полимеризации. При этом измерялись вязкость, кислотность и йодное число. В полученных полимеризованных маслах и в их полимерных фракциях, извлеченных ацетоном, исследовались способность к высыханию, твердость и стойкость по отношению к горячей и холодной воде и щелочам. В. Машкин

52908. **Гели алюминиевых мыл. Ликата** (Aluminum soap gels. Licata Francis J.), Amer. Paint J., 1956, 40, № 39, 94, 96, 98, 100, 104, 106; Offic. Digest, 1956, 28, № 373, 121—127 (англ.)

Рассматриваются свойства гелей Al-мыл. Al-стеараты улучшают свойства пластизолей и нефтяных восков. Б. Шемякин

52909. **Смачивающие вещества в растворяющей системе. Бингем** (Wetting agents in solvent systems. Bingham Ira H.), Offic. Digest, 1956, 28, № 377, 438—440 (англ.)

Рассматриваются некоторые области применения смачивающих в-в, в первую очередь в составах для покрытий, в качестве в-в, способствующих смачиванию пигментов связующими и стабильности дисперсной фазы. Кратко описаны различные типы смачивающих в-в. Б. Шемякин

52910. **Нитропарафины в качестве растворителей в лакокрасочных продуктах. Ашли** (The nitroparaffins as solvents for technical coatings. Ashley Warren C.), Amer. Paint J., 1956, 40, № 38, 104, 108, 110, 112, 114, 115, 118, 120 (англ.)

Обсуждается вопрос применимости нитропарафинов (I), в качестве р-рителей (II) в лакокрасочной пром-сти. Приведены технич. условия, которым должны удовлетворять хорошие II, физ. свойства I и других II, для сравнения с I. I растворяют большинство пленкообразующих в-в и смол, но не растворяют воски, зеин, саран и некоторые природные смолы, напр. шеллак. Растворяющая сила I увеличивается при добавлении толуола. I преимущественно применяются в ацетилцеллюлозных и виниловых лаках. Б. Шемякин

52911. **Средства и методы протравливания древесины. Часть 1. Тышка** (Środki i metody powierzchniowego barwienia drewna. Część 1. Tyszka Jozef), Przem. drzewny, 1953, 4, № 9, 13—15 (польск.)

Рассмотрены методы и материалы, применяемые для протравливания древесины, с целью имитации под ценные породы. Протравливание «одымлением» заключается в обработке пород, содержащих дубитель, напр. дуба, в спец. кабинах аммиаком в водн. р-ре, или лучше газообразным. Белесоватые участки на древесине, содержащие мало дубителя, предварительно насыщают 5%-ным р-ром таннина, в который вводится декстрин, обеспечивающий равномерное распределение таннина и предотвращающий вымывание его из древесины. Обрабатывать аммиаком можно как натуральное дерево, так и полированное и лакированное. Аммиак проникает сквозь слой политуры или лака, вступая с дубителем в хим. соединение, придающее поверхности темно-серую окраску без утраты блеска. Помимо водо- и спирторастворимых протрав (I) (бейцев) применяются и восковые, подразделяющиеся на водн. и безвод. Водн. восковые I содержат омыленный натуральный или синтетич. воск и краситель и растворяются в теплой воде. Безводн. I содержат воск, парафин и жировой краситель и растворяются в бензине или скипидаре. При пользовании восковыми I достаточно торцевания щетками, причем достигается одновременно окрашивание и создание защитного слоя, что значительно снижает стоимость обработки.

М. Гольдберг

52912. Унификация лакокрасочных материалов, применяемых для окраски медицинских изделий. Коновалов П. Г., Алексеев Е. Г., Горовой Б. Я., Мед. пром-сть СССР, 1954, № 1, 17—22

Проведена работа по унификации лакокрасочных материалов, применяемых для окраски медицинских изделий, сокращена их номенклатура. Кроме того, произведена разбивка материалов на технологич. группы: грунты, шпаклевки, выявители, покрывные эмали и лаки и даны рекомендации систем покрытий.

К. Беляева

52913. Особенности устройства легко обслуживаемой системы качественной окраски способом распыления. Паттон (Paint spray setup features quality work, easy maintenance. Patton W. G.), Iron Age, 1956, 177, № 20, 96—98 (англ.)

Краткое описание цеха по окраске автомобильных кузовов.

Б. Шемякин

52914. Безвоздушная окраска распылением. Бид (Airless spray painting. Bede James A.), Plating, 1955, 42, № 10, 1251—1254 (англ.)

См. также РЖХим, 1955, 22575

52915. Сведения для составителя лакокрасочных рецептур. Бид (What the formulator should know. Bede James A.), Canad. Paint and Varnish Mag., 1956, 30, № 8, 20, 21, 50, 51, 54 (англ.)

Рассматриваются вопросы, связанные с улучшением техники нанесения лакокрасочных покрытий — применением нового способа безвоздушного распыления. За последнее время разработаны спец. типы оборудования, способствовавшие развитию применения нового способа распыления, напр., сопло распылителя из сапфира и карбида вольфрама, что исключает истирающее, абразивное действие на него пигментов. Новый способ распыления без помощи воздуха основан на применении гидравлич. давл. 20—40 *ат* и подогрева лаков до 71°, а составов на синтетич. в-вах до 82—93°. При этом используются внутренние силы расширения паров р-рителя, приводящие к дополнительному раздроблению красочных частиц. Приведены примеры составов р-рителей для синтетич. эмалей, лаков для внутренних и других покрытий, для найлона, неопрена и пластизолей.

Б. Шемякин

52916. Применение распылителей для современных покрытий. Ч. 2. Ривс (The spray gun in modern industry (2). Reeves Mark), Compressed Air and Hydraulic Engng, 1955, 20, № 237, 400—402, 406 (англ.)

Общие сведения о различных способах распыления. Часть I см. РЖХим, 1956, 69985.

Б. Шемякин

52917. Проблемы окраски водосборников. Готхардт (Tank-paint manufacturers' problems. Gotthardt Charles J.), Water and Sewage Works, 1956, 103, 15 June, 166—167, 172 (англ.)

Лучшие результаты, в качестве защитных покрытий стальных резервуаров для водопроводных сооружений, показывают пленки, пигментированные некоторыми основными пигментами, которые способствуют образованию нерастворимой пленки на всей поверхности анода, или корродирующей площади. Наиболее пригодными пигментами могут служить и менее известные ингибиторы коррозии, чем свинцовый сурик или цинковый крон, такие напр., как Zn-пыль в соединении с ZnO, основной Pb-крон и основной Pb-Si-крон (пигмент нового типа). Покрытия следует наносить в виде нескольких слоев, при общей толщине после сушки 0,05—0,007 *мм*.

Б. Шемякин

52918. Замечания об окраске бетонных блоков. Грант (Notes on coloring concrete block. Grant William), Concrete, 1956, 64, № 4, 39—41 (англ.)

Пигменты для окраски бетона не должны химически взаимодействовать с известью цемента, должны быть прочными в атмосферных условиях под непосредственным воздействием солнечных лучей и рассеянного дневного света, обладать соответствующими красящими свойствами. Обсуждаются общие вопросы выбора и возможности применения как природных, так и искусств. минер. и органич. пигментов. Применяются окислы железа, окись хрома, синий ультрамарин; однако в последнем случае часто может медленно протекать р-ция с бетоном. Различные цветовые оттенки получают при смешивании пигментов двух или более цветов; состав определяется опытным путем при испытании накрасок на бетонных панелях. Пигменты следует вводить в кол-ве не >10% от веса цемента, за исключением некоторых пигментов и особых условий. Очень важен контроль кол-ва воды в окрашиваемой бетонной смеси. Приведены методы испытания степени выцветания, светостойкости, дисперсности пигментов и наличия примесей.

Б. Шемякин

52919. Лаки прошлого. Восстановление некоторых рецептур, применявшихся мастерами струнных инструментов. Марживаль (Vernis de jadis. Reconstruction des formules employées par les luthiers d'autrefois. Margival F.), Peintures, pigments, vernis, 1956, 32, № 7, 614 (франц.)

На основании спектроскопич. и микрографич. исследований лаков, покрывающих скрипки, виолончели, контрабасы старых итальянских мастеров (1550—1750 гг.), восстановлен их состав и разработана технология изготовления. Основой этих спирт. лаков являются резинаты Ca, Al, Fe (из камеди, канифоли), растворенные в льняном масле, содержащие красящее в-во марены.

Б. Брейтман

52920. Временные защитные покрытия для металлов. I. Ланолинсодержащие материалы. Стронг (Temporary protective coatings for metals. 1-Lanolin-containing materials. Strong E.), Prod. Finish, 1956, 9, № 9, 50—58, 116, 118 (англ.)

Обзор развития в Англии противокоррозионных покрытий для временной защиты металлов на основе материалов, содержащих ланолин, сравнение защитного действия последних с защитным действием нефтяных продуктов — минер. масел и вазелина.

Б. Шемякин

52921. Стандарты и методы испытаний. — (Proposed standards and methods of test. —), Offic. Digest, 1956, 28, № 372, 5—16 (англ.)

Предложены четыре метода испытаний: определение

гептанового числа углеводородных р-рителей; определение разбавляющей силы углеводородных р-рителей для нитроцеллюлозы; определение шарообразности стеклянных сферических частиц; определение общего содержания хлора в поливинилхлоридных полимерах и сополимерах, применяемых для покрытий. Приведено описание аппаратуры, реактивов, хода процесса определения и расчета результатов испытаний. Б. Ш.

52922. Изучение пленок из высокополимеров. Часть III. Измерение модуля твердости путем крутильных колебаний. Часть IV. Иноуэ. Измерение модуля Юнга и коэффициенты вязкости путем колебаний на изгиб. Часть V. Влияние содержания пластификатора, смолы и пигментов на вязкоэластические свойства нитроцеллюлозной пленки. Часть VI. Испытание на истирание покрытий при помощи песка. Часть VII. Стойкость целлюлозных пленок к истиранию. Иноуэ, Сато (高分子皮膜の研究. 第3報. ねじり振動法による剛性率の測定. 第4報. 曲げ振動法による塗膜のヤング率と垂直粘性係数の測定. 第5報. 硝酸繊維素皮膜の粘弾性に及ぼす可塑剤. 樹脂及び顔料の影響. 井上幸彦. 第6報. 塗膜の落砂磨耗試験. 第7報. 繊維素系塗膜の磨耗抵抗 井上幸彦, 佐藤弘三). 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polymers, 1953, **10**, № 95, 140—145, 145—148; № 98, 247—252; № 99, 294—300, 300—305 (японск.)

III. Изучение модуля твердости нитроцеллюлозных пленок проводилось при помощи крутильных колебаний.

IV. Определение модуля Юнга и коэф. вязкости нитроцеллюлозных пленок проводилось при помощи изгибающих колебаний.

V. Изучение влияния смолы, пластификатора (I) и пигментов (II) на вязкоэластические свойства нитроцеллюлозных пленок показало, что при увеличении содержания I или смолы коэф. вязкости (КВ) и модуль Юнга (МЮ) уменьшались, а при увеличении содержания II КВ и МЮ возрастали.

VI. При помощи песка, падающего под углом 30—55°, изучалось влияние содержания пластификатора (дибутилфталата или трикрезилфосфата), смолы и пигментов на устойчивость нитроцеллюлозной пленки и нитроцеллюлозных покрытий к истиранию. Установлено, что устойчивость к истиранию уменьшалась по мере увеличения содержания пигментов. Влияние содержания пластификатора было незначительным.

VII. Изучалась зависимость между устойчивостью нитроцеллюлозных пленок к истиранию и другими механич. свойствами этих пленок. В. Иоффе

52923. Методы испытаний алкидных смол. Части V, VI, VII, VIII. Братт (Alkyd resin evaluation procedures, Part V, VI, VII, VIII. Bratt O. H.), West. Paint Rev., 1955, **41**, № 2, 21A — 22A; № 3, 21A, 22A, 24A; № 4, 23A, 24A, 26A; № 5, 24A, 26A (англ.)

Часть V. Описаны методики и оборудование, необходимое для испытания пленок алкидных смол воздушной сушки и горячего отверждения на стойкость к воде, каустич. соде, бензину, а также к к-там — уксусной и олеиновой.

Часть VI. Способы определения гибкости покрытий.

Часть VII. Обсуждаются вопросы определения изменения цвета и блеска пленок полиэфирных эмалей, содержащих белый пигмент.

Часть VIII. Приведены методики определения цвета и блеска до и после старения пленок связующих и эмалей, изготовленных на основе глифталевых смол. Приведены расчеты для приготовления красочных паст с различной степенью растира, таблица пересчета весовых конц-ий пигмента в объемные, описана методика определения стабильности окиси цинка в глифталевом связующем, путем измерения вязкости до и после старения, приведена ф-ла для вычисления стабильности.

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1955, 47663. М. Ваньян

52924. Прикладная колориметрия. Браун (Chronique de la colorimetrie appliquée. Braun F.), Chim. peintures, 1956, **19**, № 6, 227—230 (франц.)

Приведены данные, полученные для 24 красок на фотоколориметре LV_3 и спектрофотометре Гарди. Наблюдается небольшая разница между показаниями по всей длине спектра, особенно в зоне пурпурного и слабого синего цветов. Предложен более точный метод анализа и измерения цветов очень слабой интенсивности. Б. Брейтман

52925. Определение относительной интенсивности газовой сажи. Вут (Determination of the relative tinting strength of carbon black. Voet Andries), Amer. Ink Maker, 1956, **34**, № 5, 63 (англ.)

Обычный метод определения интенсивности пигментов для полиграфич. красок недостаточно точен вследствие некоторых его недостатков, напр. субъективной оценки результатов наблюдения. Предложен объективный метод, согласно которому интенсивность определяется фотоэлектрич. способом. Точность метода ±1%. Б. Шемякин

52926. К вопросу определения удельной поверхности всплывающих алюминиевых чешуйчатых пигментов в пастообразной форме. Ренер, Климич (Beitrag zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche an spiegelbildenden Aluminiumblattpigmenten in Pastenform. Rehner Thomas, Klimits Ladislaus), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 10, 464—468 (нем.)

Способ определения удельной поверхности частиц распределением их на водн. поверхности является общераспространенным для всплывающих (способных к «лифингу») алюминиевых чешуйчатых пигментов и также позволяет определять среднюю толщину частиц. При анализе пигмента в пасте, его переводят в порошок при помощи экстракции и последующего высушивания. Описан способ определения удельной поверхности алюминиевых пигментов всех степеней дисперсности. Б. Шемякин

52927. Метод получения свободных красочных пленок. Гаррис (A procedure for preparing free paint films. Harris J.), Offic. Digest, 1956, **28**, № 372, 30—31 (англ.)

Для получения свободных пленок применяли матовую фотобумагу, на желатинированную поверхность которой с помощью ножа наносился тонкий слой испытуемой краски. После высыхания красочной пленки бумага смачивалась водою для размягчения желатины, пленка осторожно снималась и подвешивалась для сушки в горизонтальном положении на 30 мин. Описанным методом могут быть получены пленки размером 7,5—10 *см*² и толщиной до 12 μ, с отклонением в пределах ± 2—3 μ. М. Ваньян

52928. Определение пористости и поверхности пор лаковых пленок при помощи измерения электропроводности электролитов. Вейнман (Die Bestimmung der Porigkeit und Porenfläche von Lackfilmen mit Hilfe der Elektrolyt-Durchlässigkeit. Weinmann K.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 7, 507—515 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Обсуждаются сложные соотношения между пористостью и защитой против коррозии. Описан метод электрохим. определения пористости лаковых пленок путем применения р-ров NH_4Cl, преимущественно NaCl. Приведены результаты опытов, полученные на разных пленках. Б. Шемякин

52929. Сравнительные исследования по определению твердости накрасок. Ваплер (Vergleichende Un-

tersuchungen über die Bestimmung der Härte von Anstrichen. W a p l e r D.), Farbe und Lack, 1955, **61**, № 4, 142—155 (нем.)

Исследованы и сравнены между собой известные методы определения твердости лакокрасочных пленок, основанные на принципах вдавливания, затухания колебаний маятника и сдирания. Показана зависимость твердости лаковых пленок от влажности и т-ры окружающего воздуха. М. Гольдберг

52930. Влияние испытания на ударную вязкость на долговечность красочной системы. К р о н с т е й н, К а п ф а р (The effect of impact tests on life of paint systems. K r o n s t e i n M a x, K a p f e r W. H.), Paint and Varnish Prod., 1956, **46**, № 4, 33—47, 82 (англ.)

Изучалось влияние различных фосфатов металлов на характеристику ударной вязкости фосфатированных, окрашенных и неокрашенных стальных поверхностей. Долговечность красочной системы, наносившейся на стальные поверхности, испытывали путем погружения образцов в воду и солевого орошения. Для оценки результатов испытаний, применяли метод электрографич. печатания. Приведено подробное описание метода. Б. Шемякин

52931. Маисовая целлюлоза в качестве отделочного материала. К а р р (Maize cellulose as a finishing material. K a r r W i l l i a m), Metal Finish., 1956, **54**, № 5, 56—57 (англ.)

Сообщается о применении маисовой целлюлозы в качестве полировального материала для отделки металлич. покрытий. Обработку проводят в барабане. Не обладая абразивными свойствами, маисовая целлюлоза пригодна для полировки покрытий, получаемых из легких металлов. напр. Al, Mg и мягких металлов, как напр. Ag. Муку из маисовой целлюлозы применяют также для многих красок в качестве наполнителя. Б. Шемякин

52932. «Jet»-мельницы и их внедрение в различные области промышленности. К а у ф м а н (Über Jet-Mühlen und ihren Einsatz in verschiedenen Industriezweigen. K a u f m a n n W e r n e r), Dtsch. Farben-Z., 1956, **10**, № 4, 118—122 (нем.)

Описана конструкция мельницы, работающей по принципу струйных мельниц, которая применяется для измельчения пигментов, смол и т. п. Н. Аграненко

52933. Опыты по применению для красок тонкомолотых пигментов. К а у ф м а н (Erfahrungen mit feinst vermahlenen Pigmenten bei der Verarbeitung zu Anstrichmitteln. K a u f m a n n W e r n e r), Farbe und Lack, 1956, **62**, № 9, 428—431 (нем.)

Описаны устройство и способ действия струйной мельницы для размола пигментов. Вследствие отсутствия у нее движущихся частей, размалываемый материал не загрязняется. Исключительно высокая тонкость помола дает весьма значительные преимущества для произ-ва кра.ок. Можно, напр., тонкомолотый 60%-ный литопон наполнять ∼45% тонкомолотого глинозема и получать укрывистость, подобную укрывистости обычного 60%-ного литопона. Б. Шемякин

52934. Новые переплетные краски. В а й н ш т е й н Э. С., Х л ы с т о в а Л. А., Полигр. произ-во, 1956, № 6, 25—26

В качестве новых красок для переплетов, быстро высыхающих на ледерине, созданы в лабор. условиях краски на глифталевой олифе с Co-сиккативом и сиккативирующих пигментах — кроне, TiO_2, цинковых белилах, пигменте алом Н, лаке красном ЖБ и др. Разработаны в лабор. и экспериментально-цеховых условиях 7 новых красок черного, белого, красного, синего, желтого, зеленого и коричневого цветов, высыхающих на ледерине в течение 13—15 час. при ∼20°. Б. Шемякин

52935. Факторы, влияющие на кроющую способность типографских красок при типографской и офсетной печати. Б о у л а (Factors affecting ink coverage in letterpress and offset printing. B o w l e s R. F.), Paint Technol., 1956, **20**, № 225, 201—203 (англ.)

На кроющую способность типографских красок (I) влияют степень гладкости бумаги (II), красящая способность (интенсивность) и объемный фактор I. Кол-во I, требуемой для полного покрытия, обратно пропорционально этим факторам и увеличивается пропорционально увеличению степени прозрачности I. При измерении II достаточно точные данные могут быть получены при определении веса краски, израсходованной для получения соответствующего отпечатка. Приведена общая ф-ла для оценки I. Впитывающая способность или восприимчивость бумаги к I оказывает лишь косвенное влияние на качество полутонов и неровности печати. Б. Шемякин

52936. Пути улучшения качества печатных красок Б е р е з и н Б. И., Полигр. произ-во, 1956, № 6, 24—25

Рассматриваются характеристики печатных свойств красок во взаимосвязи с их структурно-механич. свойствами и скоростью высыхания. Б. Шемякин

52937 П. Смешанный полимер трихлорэтилена, малеата касторового масла и моноолефинового соединения. Т о н и (Interpolymer of trichloroethylene, castor-oil maleate and monoolefinic compound. T a w n e y P l i n y O.) [Dominion Rubber Co., Ltd]. Канад. пат. 515478, 9.08.55

Сополимер получают при нагревании при 40—100° смеси 50—120 молей трихлорэтилена, 1—20 молей эфира, касторового масла и ненасыщ. двуосновной органич. к-ты (малеиновой, с кислотным числом 30—100 или его гомологов) и 0,5—6 молей моноолефинового соединения (винилацетата) в присутствии 0,1—10% органич. перекисного катализатора. О. Сладкова

52938 П. Способ получения сополимеров стирола (или его производных) и продуктов присоединения малеинового ангидрида к высыхающим или полувысыхающим маслам (Fremgangsmåde til fremstilling af blandingspolymerisater af styrol, α-metylstyrol eller i kaernen med alkyl eller halogen substitueret styrol eller en blanding af sådanne styrolforbindelser og additionsprodukter af maleinsyreanhydrid og en eller flere tørrende eller halvtørrende olier) [Adriaan Honig's Kunsthars Industrie N. V.]. Датск. пат. 79538, 11.07.55

Способ изготовления сополимеров, при котором стирол, α-метилстирол или замещенные в ядре алкилом или галогеном стиролы, или смеси перечисленных соединений, вводят в р-цию с заранее приготовленными продуктами присоединения малеинового ангидрида к одному или нескольким высыхающим или полувысыхающим маслам, причем свободные ангидридные группы этерифицируют одним или несколькими одно- или многоатомными спиртами, отличается тем, что сополимеризацию стирольного компонента и продукта присоединения и этерификацию ангидридных групп проводят одновременно или частью одновременно. Напр., к продукту присоединения 19 ч. малеинового ангидрида к 380 ч. льняного отбеленного масла и 100 ч. древесного масла добавляют 285 ч. стирола и 120 ч. α-метилстирола при 160°, с постоянной скоростью, в течение 5 час. Через 30 мин. после начала подачи стирольной смеси добавляют 13 ч. глицерина. По окончании добавления стирольной смеси т-ру повышают до 240—260°. Образуется светлоокрашенная вязкая прозрачная смола с кислотным числом 4,2, вязкостью 50%-ного ксилольного р-ра 39,2 *спуаз* и временем горячей сушки 15 мин. В других примерах аналогичные продукты получены

также с применением, наряду с перечисленными исходными материалами, соевого и ойтисикового масел, гидроабиетилового спирта и пентаэритрита. Во всех случаях получены прозрачные вязкие смолы с кислотным числом 4,2—8,4, вязкостью 50%-ного ксилольного р-ра 25,8—115,0 *спуаз* и временем горячей сушки 10—45 мин. Продукты пригодны для приготовления лаков и красок. В. Пахомов

52939 П. Сополимеры модифицированных жирными маслами сложных полиэфиров и мономерных виниловых соединений. Уинстра (Copolymers of fatty oil modified polyesters and vinyl monomers. Wynstra John) [Union Carbide and Carbon Corp.]. Канад. пат. 515805, 16.08.55

Плавкие растворимые сополимеры, применяемые в виде р-ров в органич. р-рителях в качестве покрывных композиций, получают сополимеризацией (в среде органич. р-рителя, взятого в кол-ве 10—90% от веса компонентов р-ции, для предотвращения желатинизации смеси) следующих компонентов: 1) соединения общей ф-лы $CH_2{=}CHR$, где R — содержащие сопряженную с $CH_2{=}CH$ двойную связь арильный или гетероциклич. радикал, карбалкокси-, карбокси-, кето-, нитрило- или амидогруппа (напр., алкилакрилат или стирол); 2) модифицированного $\geqslant 50$ вес.% жирного масла, плавкового полиэфира, полученного взаимодействием многоатомного спирта с не содержащими сопряженных связей жирными к-тами растительных масел, Δ-1,4-дигидрофталевой к-той и двухосновным аддуктом (по Дильсу-Альдеру) дициклопентадиена (или циклопентадиена) с малеиновой, хлормалеиновой или фумаровой к-тами (или ангидридами первых двух) и характеризующегося содержанием в молекуле в среднем 1—3 остатков аддукта. Напр., получают сополимер 40—60 вес.% стирола с 60—40 вес.% модифицированного $\geqslant 50$ вес.% жирного масла полиэфира многоатомного спирта, вышеуказанных к-т растительных масел, фталевого ангидрида и аддукта циклопентадиена и малеинового ангидрида. Я. Кантор

52940 П. Получение декоративных и защитных покрытий (Production of decorative and protective coatings) [Oxford Corp.]. Англ. пат. 734140, 27.07.55

В состав для основного покрытия входят пигменты TiO_2, $Al(OH)_3$, литопон, молибдатный оранжевый и литоль рубиновый в смеси со связующим из очищ. льняного масла, алкидными смолами на сильно полимеризованном масле, а также высококипящие углеводородные разбавители и Mn-, Pb- и Co-нафтенаты. Получаемую пасту наносят при помощи валиков, а затем, несмотря на то, что покрытие еще сырое, на него наносят способом распыления коричневую искусств. эмаль. Последнюю получают на основе эмалей желтого, красного, черного и белого цветов, смешанных со связующим — тощей смолой, получаемой при взаимодействии дициклопентадиена (I) с соевым маслом (содержание твердых в-в в смоле при помощи уайт-спирита доводят до 70%), или продуктом конденсации мочевины с формальдегидом, алкилированным бутанолом или октиловым спиртом. Цветные эмали могут содержать соответственно тартразин желтый, литоль рубиновый, газовую сажу и ZnO в смеси с сополимерами I и нафтой. Сополимер I можно применять в качестве связующего в пасте; желаемая степень несовместимости с коричневой эмалью достигается добавлением соответствующего кол-ва силиконового масла к пасте. Б. Шемякин

52941 П. Метод введения селена в пигмент пурпурный кадмий. Маркот (Method of incorporating selenium in cadmium red pigments. Marcot Guy C.) [American Cyanamid Co.]. Канад. пат. 509406, 25.01.55

Способ улучшения пигмента пурпурного кадмия, получаемого прокаливанием предварительно обезвоженной и высушенной многокомпонентной шихты, отличается тем, что металлич. порошкообразный Se вводится в шихту в виде суспензии в водн. р-ре смеси сульфидов щел. и щел.-зем. металлов. Р-р содержит 0,25—0,65 вес.% сульфида в пересчете на Na_2S. Конц-ия Se в суспензии 50—75%. К. Беляева

52942 П. Высококачественное защитное покрытие. Андерсон, Ширер, Уолтерс (Enduit protecteur perfectionné. Anderson N. J., Shearer W. J., Walters H. E.), Франц. пат. 1108964, 19.01.56

В состав для покрытия входит: а) щел.-зем. соль жирной к-ты в р-ре в углеводороде, или в водн. эмульсии (соль алюминия, цинка или магния); б) р-ритель, к которому добавляется сиккатив — нафтенат кобальта (р-рителем обычно является алифатич. углеводород); в) пигменты или красители, растворимые в масле; г) к пигментированным составам добавляются наполнители: карбонат кальция, молотый вермикулит или слюда; д) для повышения адгезии вводятся искусств. или естественные смолы (алкидные смолы или силиконы). Пример (в вес. ч.): 1,3 алюминиевой соли жирных к-т льняного масла растворяют в 87 производного скипидара (напр., «петропина»); 80 этого р-ра смешивают с 15 алюминиевой пудры и 5 р-ра нафтената Co в производном скипидаре, содержащего 0,2% металлич. Co. Покрытия можно сушить горячей сушкой, они стойки к действию высоких т-р. При применении их в качестве жаростойких следует выбирать пигменты и наполнители, стойкие к высоким т-рам. Н. Аграненко

52943 П. Коричневое защитное покрытие для дерева. Реслер, Шоллес (Braunfärbendes, holzschützendes Anstrichmittel. Rössler Rudolf, Scholles Willy) [Deutsche Solvay-Werke G. m. b H.]. Пат. ФРГ 893119, 12.10.53 [Chem. Zbl., 1955, 196, № 10, 2329 (нем.)]

В состав (I) для покрытия дерева входят химически обработанный бурый уголь и соли металлов (или их комплексные соли) в качестве протравливающего средства. К I добавляют защитные для дерева соли и огнезащитные средства. Обработка бурого угля производится щелочами, Na_2CO_3 или другими щел. солями слабых к-т или органич. оснований. В качестве солей металлов пригодны соли Fe, Zn, Cr, Al, As и др. I на дереве имеет устойчивый цвет, атмосферостоек. Н. Кельцев

52944 П. Способ и оборудование для получения защитных покрытий из порошкообразных термопластичных материалов. Геммер (Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Schützüberzügen aus pulverförmigen thermoplaschen Kunststoffen. Gemmer Erwin) [Knapsack-Griesheim Akt.-Ges.]. Пат. ГФР 933019, 15.09.55

Способ нанесения антикоррозийных термопластичных покрытий заключается в погружении изделия, на которое наносится покрытие, в камеру, на нижней керамич. плите которой находится порошкообразный термопластичный материал, продуваемый инертным газом (азотом). При продувании инертного газа через нижнюю пористую керамич. плиту порошкообразный материал переходит во взвешенное состояние, покрывая изделие, предварительно нагретое до т-ры плавления пластика. Для нанесения покрытия используется полиэтилен. Б. Киселев

52945 П. Получение на металлических поверхностях прилипающего полиэтиленового покрытия. Хейслер, Хейслер (Process of forming adherent polyethylene coatings on metal surfaces. Heisler J. S., Heisler A.). Англ. пат. 727470, 6.04.55

Прилипающее защитное покрытие из полиэтилена (I) образуется на металлич. поверхности, при избытке

твердых частиц (порошка) I против кол-ва, требующегося для получения желаемой толщины покрытия, при соприкосновении I в течение 15—40 мин. с металлич. поверхностью, нагреваемой до т-ры 176—246°, в результате расплавления частиц I. Избыток I удаляется, а покрытая металлич. поверхность подвергается термообработке. Приведена схема установки для покрытия металлич. тары (барабанов), которые предварительно очищают песком и нагревают. По другому способу порошок I вручную напрессовывается до требуемой толщины на покрываемое, нагретое изделие. После горячей сушки (спекания) покрытия изделие быстро охлаждается, при помощи воздушного дутья или обрызгивания водой. Способ применим также для покрытия листов, полос и пластин стали, железа, меди, алюминия, олова, цинка и латуни. Б. Шемякин

52946 П. **Состав для покрытия, уменьшающий липкость битумных поверхностей** (Anti-stick coating composition and building materials treated therewith) [Robertson Thain, Ltd]. Англ. пат. 722818, 2.02.55

Состав, уменьшающий липкость битумных поверхностей, состоит из водорастворимых альгината или эфира целлюлозы в качестве пленкообразующего материала, жидкого водорастворимого полиалкиленгликоля и (или) его производного простого моноэфира в качестве пластификатора (гигроскопичность последнего не должна превышать гигроскопичность пленкообразующего материала). В качестве гликолей можно применять полиэтиленгликоли и водорастворимые сополимеры этилен- и пропиленгликолей. Рекомендуется применять простые моноэфиры — производные таких полигликолей, как C_1—C_4— алкильные эфиры. Примерный состав в виде р-ра получают при растворении в воде (в %) 2 альгината натрия, 1 мыла и 1—2 монобутилового эфира гликолей. В качестве альгинатов можно применять Na(K)-, NH_4-, Cu- или Zn- альгинаты. Мыльный компонент необязателен, он действует как смачивающее в-во. Б. Шемякин

См. также: Полиорганосилоксаны 52847. Полиуретановые смолы 52736. Кумаронинденовые смолы 52727. Эпоксидные смолы 52728, 52729. Покрытия из бутилкаучука 52659. Деструкция каучука 52653. Фталоцианиновые пигменты 52422. Защитные лакокрасочные покрытия 53456—53459, 53470; антикоррозионные покрытия асбовинилом 53453. Окраска стали 53450. Подготовка поверхности 53451. Атмосферная коррозия под лакокрасочными покрытиями 53438. Определение Pb в эмалевых красках 51593. Нанесение металлич. покрытия 53442, 53443

ЛЕСОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ. ЦЕЛЛЮЛОЗА И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. БУМАГА

Редактор *Б. П. Хованская*

52947. **Древесина белой американской ели. Набухание древесины (комплекс древесина — вода). Яблоков** (Le bois d'épicéa. Lablokoff A. Kh.), Rev. bois, 1955, **10**, № 12, 26—28 (франц.)

О набухании древесины с точки зрения сорбции воды, роли водородных связей (мостиков), связей вода — целлюлоза, образованию гидратов и электрич. явлениях. Ю. Вендельштейн

52948. **Исследование проницаемости клеточных стенок древесины для воды и растворенных веществ. Хартман-Дик** (Untersuchungen über die Durchlässigkeit der Zellmembranen des Holzes für Wasser und gelöste Stoffe (Autorreferrt einer Dissertation), Hartmann-Dick U.), Wiss. Z. Pädagog. Hochschule Potsdam Math.— naturwiss. Reihe, 1954—1955, **1**, № 1, 76—77 (нем.)

Колич. исследована проницаемость (П) древесины сосны, пихты и горного клена для жидкостей под давл. 2 *ат* как величина фильтрации, выраженная в *мл/см²/мм/мин*, в тангенциальном и радиальном направлениях. Числа П заболони (З) отдельных стволов одной породы отличаются друг от друга в 20 раз, средние величины П для мест одного ствола, незначительно удаленных друг от друга, колеблются в пределах ± 100%, для соприкасающихся мест срезов меньше, чем более удаленных. Длительное фильтрование под давлением резко понижает (до нескольких % от первоначального) П у хвойных пород, меньше у клена. На границе З и сердцевины П резко падает в 20—30 раз. Приведены данные о влиянии различных хим. реагентов на П. Ю. Вендельштейн

52949. **Химическая структура клеточной перегородки. Яблоков** (Structure chimique de la paroi cellulaire. Iablokoff A. Kh.), Rev. bois, 1955, **10**, № 11, 21—25 (франц.)

Современные взгляды на распределение хим. элементов в древесине и клеточной перегородке, на хим. структуру лигнина и целлюлозы (кристаллич. и аморфной части целлюлозы, теория ее строения, типы целлюлозы, свойства). Ю. Вендельштейн

52950. **Современные исследования лигнина. Энквист** (Ligninforskningen i detta nu. Enkvist Terje), Paperi ja puu, 1956, **38**, № 9, 376—382, 390 (шведск.; рез. англ., финск.)

Обзор по вопросу строения лигнина и возможностях его использования для произ-ва пластмасс, дубителей и других материалов. В частности обсужден вопрос о деметилировании метоксильных групп, а также о деструкции пропановых боковых цепей. Библ. 63 назв. М. Чудаков

52951. **Современное состояние проблемы использования отходов древесины и основные направления научно-исследовательской работы в этой области. Васильев П. В., Баженов В. А., Калниньш А. И.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 5—33

52952. **Вопросы промышленного использования отходов лесозаготовок, лесопиления и деревообработки. Лопухов Е. И.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 34—46

52953. **Промышленное использование отходов древесины путем химической переработки и механической обработки. Вейнов К. А.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 47—58

52954. **Проблема отходов лесопильно-деревообрабатывающей промышленности. Товстолес М. Д.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 65—72

52955. **Спрессованные отходы древесины — заменитель металла. Хухрянский П. Н.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 107—116.

52956. **Переработка отходов лесозаготовок и неликвидной дровяной древесины методом пиролиза. Козлов В. Н.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 239—247

Для пиролиза отходов лесозаготовок в зависимости от их кол-ва запроектированы три типа установок: одноканальная печь мощностью 20 000 скл. *м²* сырья в год, двухканальная на 50 000 скл. *м²* и на 75 000 скл. *м²* сырья в год. А. Х.

52957. **Переработка и использование буковой смолы.** Д я н к о в (Преработване и оползотворяване на буковия катран. Д я н к о в А с е н Ив.), Тежка промишленост, 1956, **5**, № 7, 37—44 (болг.)

52958. **Повторный опыт перегонки в промышленных условиях живицы сосны** *Pinus caribaea* **из Британского Гондураса. К о в н и, И з л и п, М а т т ь ю с** (A second large-scale distillation trial of slash pine oleo-resin from British Honduras. C o v e n e y R. D., I s l i p H. T., M a t t h e w s W. S. A.), Colon. Plant and Animal Prod., 1954, **4**, № 4, 313—318 (англ.)

Живица, полученная при подсочке с применением хим. воздействия H_2SO_4, содержала (в вес.%): канифоли 73,3, скипидара 17,8, потери (главным образом вода) составили 8,9. Живица, полученная без применения хим. воздействия, содержала (в вес.%): канифоли 76,1, скипидара 18,4, потери составили 5,5. Выделенные канифоль и скипидар в обоих случаях практически были одинакового качества. Приведены аналитич. характеристики этих продуктов. Начало см. РЖХим. 1956, 79726. Л. Коршун

52959. **Состав сосновых живичных скипидаров XXV. Доклад о двух видах белой сосны:** *Pinus Koraiensis* **из Кореи и** *P. peuce* **из Македонии. И л о в, М и р о в** (Composition of gum turpentines of pines XXV. A report on two white pines: *Pinus koraiensis* from Korea and *P. peuce* from Macedonia. I l o f f P. M., Jr, M i r o v N. T.). J. Amer Pharmac. Assoc. Scient Ed., 1956, **45**, № 2, Part 1, 77—81 (англ.)

Скипидар из *P. Koraiensit* содержит (в %): 29 *dl*, *l*-α-пинена; 15 *l*-β-пинена; 7 Δ^3-карена; 6 *dl*-*l*-лимонена; следы *n*-ундекана; 2 *dl*, *l*-борнилацетата; 9 сесквитерпенов (преимущественно лонгифолен; 20,5 дитерпенов: 1 окисленных соединений; остаток и потери составляют 10,5. Скипидар *P. peuce* (в %): 50 *dl*, *l*-α-пинена, 6 *l*-β-пинена, 2 β-мирцена, 1 терпинолена, *dl*, 1*l*-борнилацетата. 9 составляют сесквитерпены, один из которых возможно кадален, 17 дитерпенов (преимущественно цембрен), 2 окисленных соединений, предположительно дитерпеновых спиртов, остаток и потери составляют 12. Сообщение XXIV см. РЖХим, 1957, 73244. Л. Коршун

52960. **Высшие терпены в продуктах, получаемых при варке сульфатной целлюлозы. Б е р г с т р ё м** (Högre terpener i produkter från sulfatcellulosa-kokningen. B e r g s t r ö m H i l d i n g), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 4, 141—142 (шведск.; рез. англ.)

Исследован ряд жидких продуктов, получаемых в сульфатном процессе. При разгонке остатка, полученного после отгонки части сырого терпентинного масла до 225°, выделены две фракции. Первая фракция отгонялась при 110 и вторая при 70 *мм* рт. ст. Основные части дистилята от обеих фракций имели уд. в. ∼ ∼ 0,92 и йодное число 260—290 и характеризовались левым вращением. В составе обеих фракций установлено наличие кадинена, или смеси кадиненов; возможно присутствие сесквитерпеновых спиртов (кадинола). Масло, отделенное от диффузорного конденсата, содержит значительно больше высококипящих терпенов (выше 225°), чем сырое терпентинное масло.
М. Нагорский

52961. **Абиетиновая кислота — первичная кислота живицы ели обыкновенной** (*Picea excalsa* Link). **Б а р д ы ш е в И. И., Ч е р ч е с Х. А.**, Ж. прикл. химии, 1956, **29**, № 12, 1888—1889

Путем кристаллизации солей борниламина и смоляных к-т из живицы ели обыкновенной выделена абиетиновая к-та с т. пл. 173—173,5° и [α]*D* — 115° (в сп.).
А. Х.

52962. **Применение свежего осмола для получения канифольно-скипидарных продуктов, целлюлозы, полуцеллюлозы и древесноволокнистых материалов. М е д н и к о в Ф. А.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 196—204

См. также РЖХим, 1956, 34169.

52963. **Структура гемицеллюлозы** *Pinus taeda* **Б о л л, Д ж о н с, Н и к о л с о н, П е й н т е р** (The structure of the hemicelluloses of loblolly pine. B a l l D. H., J o n e s J. K. N., N i c h o l s o n W. H., P a i n t e r T. J.), Tappi, 1956, **39**, № 6, 438—443 (англ.)

При гидролизе древесины сосны (*P. taeda*) получены олигосахариды, 2 из которых идентифицированы: как 2-0-(4-0-метил- α-D-глюкуронпиранозил)-D-ксилоза и 4-0-β-D-глюкопиранозил-D-манноза. При экстракции опилок щелочью получена смесь гемицеллюлоз, 4 фракции которых состоят из ксилозы и 4-0-метилглюкуроновой к-ты, ксилозы и глюкуроновой (или галактуроновой) к-ты, галактозы и арабинозы, маннозы, глюкозы и галактозы. Изучено действие к-т на арабинозу, ксилозу и маннозу. Ю. Вендельштейн

52964. **Фурфурол из костры. Ф р а н ц к о в я к** (Furfurol z paździerzy. F r ą c k o w i a k A.), Przem słokieniczy, 1956, **10**, № 4, Bull. Inst. przem. włókien łykowych, 8—9 (польск.)

При предгидролизе и последующем гидролизе льняной костры в течение 5 час. при оптим. т-ре 155°, разб. H_2SO_4, при модуле 1 : 3 пентозаны и частично целлюлоза, содержащаяся в ней, образуют фурфурол (**I**). Оставшийся лигнин может быть конденсирован с крезолом, фенолом (получение синтетич. смол) или из него может быть также получен активированный уголь. Ректификацией **I** сырца (темно-красный цвет) получают 85% чистого **I**. Фракция т. кип. 86—158°, состоит из воды, **I**, органич. к-т, эфиров и альдегидов. Фракция т. кип. 158—165° содержит чистый **I** (99,5%), уд. в. 1,156, имеет светло-желтую окраску. Е. Гурвич

52965. **Древесина. Б е к л е р, С т а м м** (Wood. B a e c h l e r R o y H., S t a m m A l f r e d), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 10, 2127—2130 (англ.)

Обзор по вопросу обработки древесины консервирующими средствами, антипиренами, ее стабилизции. Библ. 87 назв. А. Х.

52966. **К теории диффузии химических реагентов в свежесрубленную древесину. М а к - Н а б б, Т е й л о р** (A note on some theory relating to the diffusion of chemicals in green timber. M c - N a b b A., T a y l o r W. B.), New Zealand J. sci. and Technol., 1955, **B36**, № 5, 533—536 (англ.)

Приведено математич. обоснование диффузии хим. реагентов в древесину в радиальном направлении, а также даны поправки к толкованию данных, по вопросу о зависимостях между конц-ней р-ра химреагентов и временем диффузии. Д. Лекторский

52967. **Изучение поглощения жидкости древесиной при погружении. Сообщение 1. Влияние продолжительности и повторности такой обработки на поглощение жидкости сосновой и еловой древесиной. Б е к к е р, Ш т а р ф и н г е р** (Studien über die Flüssigkeitsaufnahme beim Tuchen von Holz. 1 Mitt. Der Einfluß der Tauchdauer und einer Wiederholung der Tauchbehandlung auf die Flüssigkeitsaufnahme von Kiefern- und Fichtenholz. B e c k e r G ü n t h e r, S t a r f i n g e r K ä t h e), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, **13**, № 12, 462—467 (нем.)

В результате лабор. опытов показано, что при увеличении продолжительности погружения с 5 сек. до 1 мин. поглощение водн. р-ров защитных средств строганной заболонной частью сосны (влажность 12—14°) возрастает с 10% до 40%, а масляных препаратов — до 20%; впитывающая способность еловой древесины

значительно меньше сосновой; полностью высушенная после однократной пропитки древесина поглощает при повторной пропитке такое же кол-во водн. р-ра, масляные р-ры поглощаются значительно меньше.
Г. Брахман

52968. Консервирующие смеси для древесины из растворимых в воде веществ. I. Введение в технологию. Субьета (Mezclas preservadoras de madera solubles en agua. I, Introduccion a su tecnologia. Zubieta Gerardo J.), Industria y quimica, 1956, **17**, № 9, 549—551, 565 (исп.)

Приведены характеристики ряда промышленных марок консервирующих древесину водорастворимых препаратов, образующих невымываемые осадки в древесине. Дана таблица результатов наблюдения за состоянием столбов и свай, обработанных описываемыми препаратами, в условиях пребывания их в земле в течение ряда лет.
М. Нагорский

52969. Изготовление водорастворимых защитных веществ для древесины. Хадерт (Herstellung wasserlöslicher Holzschutzmittel. Hadert H.), Seifen-Öle-Fette-Wachse, 1956, **82**, № 21, 633—636 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Приведены составы некоторых смешанных солей под торговыми марками № 100—№ 800. Для защиты от гниения при длительном хранении достаточно 1—2%-ного р-ра защитной соли № 100, состоящей из 88 *кг* NaF, 8 *кг* *о*-5,6 $(NO_2)_2C_6H_2(CH_3)OH$ и 4 *кг* $KHCO_3$. Для защитной пропитки растущего дерева рекомендуется соль № 500, состоящая из 30 *кг* $K_2Cr_2O_7$, 50 *кг* двуфтористого калия, с добавкой 20 *кг* K_2CO_3, до pH 7. Дана технология смешивания солей, их применения, описаны свойства отдельных компонентов. Применяют для пропитки также антраценовые масла, деготь и другие масла.
С. Свердлов

52970. Опыты по повышению огнестойкости древесины при помощи химических средств. Зволановский (Badania nad obniżeniem palności drewna przy użyciu środkow chemicznych. Zwolanowski Tadeusz), Przegl. budowl., 1955, **27**, № 10, 383—384 (польск.)

52971. Использование древесных отходов, неликвидной и дровяной древесины в целлюлозно-бумажном производстве. Ларин П. С. В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 117—122

Рекомендуется: древесные отходы целлюлозно-бумажных предприятий использовать на изготовление древесно-волокнистых плит; значительную часть дровяной и неликвидной древесины смешанных пород — на некоторые виды упаковочной бумаги и тарного картона; отходы лесопиления и деревообработки — в качестве сырья для произ-ва сульфатной целлюлозы; лиственные породы древесины — для произ-ва целлюлозы, полуцеллюлозы, хим. древесины. А. Хованская

52972. К вопросу о качестве сульфитной целлюлозы. Карлинский (K otázke kvality sulfitovej celulózy. Karlinský Nikolaj), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 7, 122—127 (словац.; рез. русск.)

Для увеличения однородности сульфитной целлюлозы (Ц) и ее реакционноспособности необходимо: ввести запарку древесины в котлах, не применять оборотных вод и конденсатов, получаемых при получении варочной к-ты, не допускать содержания SO_2 в к-те свыше 4,5%, возможно точно соблюдать режим работы котлов для получения заданной вязкости, удалять из отбеленной и неотбеленной короткие волокна (идущие затем на выработку бумаги), снизить давление в мокрой части бумагоделательной машины и т-ру сушки (этим увеличивается внутренняя поверхность волокон и повышается реакционноспособность), увеличить запасы на складах перерабатывающих з-дов (долгое вылеживание снижает потери в реакционноспособности).
З. Бобырь

52973. Выходы сульфитной целлюлозы. Огайт (Ausbeutefragen bei der Herstellung von Sulfitzellstoff. Ogait Alfred), Das Papier, 1953, **7**, № 23/24, 471—478 (нем.; рез. англ., франц.)

Выход может быть рассчитан по эмпирич. ф-ле: выход-0,9 (СП/100)+36,7, где СП — средняя степень полимеризации целлюлозы (Ц). Если древесина не переварена (СП < 600) и условия варки сопоставимы, то расчетные величины обычно хорошо согласуются с эксперим. данными. Обсуждается зависимость выхода Ц от степени провара (измеряемой числом Джонсона—Нолла) и от вязкости в медно-аммиачном р-ре беленых Ц.
Э. Тукачинская

52974. Практика применения жидкого SO_2 для получения кислоты. Литчфилд (Experiance with liquid sulphur dioxide in acid making. Litchfield R. D.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 3, 247—252 (англ.)

Изложены преимущества применения жидкого SO_2 по сравнению с получением к-ты сжиганием серы.
Э. Т.

52975. К вопросу о внедрении производства полуцеллюлозы. II. Регенерация химических реагентов при обработке целлюлозы сульфитом натрия. Кубелка, Гойнош (Příspěvek k zavedení výroby polobuničiny. II. Regenerace chemikálií při výrobě neutrálním siřičitanem sodným. Kubelka V., Hojnoš J.), Papír a celulsa, 1956, **11**, № 11, 233—235 (чешск.)

При произ-ве полуцеллюлозы необходима регенерация хим. реагентов, содержащихся в сульфитном щелоке (*Щ*), до получения Na_2SO_3. Успех регенерации в значительной степени зависит от конц-ии Щ, поэтому необходимо правильно организовать промывку целлюлозы с рециркуляцией Щ, а также использовать при варке наименьшее кол-во хим. реагентов. Регенерация ведется в восстановительной атмосфере, как это обычно происходит в регенерационных сульфитных установках. Полученный р-р обрабатывают SO_2, в результате чего Na_2CO_3 и Na_2S переходят в Na_2SO_3, используемый снова при варке целлюлозы. Регенерация сжигания в избытке воздуха нецелесообразна, так как Na_2SO_4 очень трудно восстанавливается в сульфит. Сжигание Щ с точно рассчитанным кол-вом воздуха невозможно, так как Na_2SO_3 при т-ре выше 400° разлагается. Часть I см. РЖХим, 1957, 42952. М. Адамец

52976. О повышении эффективности использования вещества древесины при производстве целлюлозы сульфатным способом. Соколова А. А., Богомолов Б. Д. В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 123—130

Из отходов сульфатноцеллюлозного произ-ва получают: очищ. сульфатный скипидар, одорантсульфан, хозяйственное мыло и щел. лигнин. Последний можно использовать для получения дубителей, ванилина, органич. к-т, пластмасс и в качестве активного наполнителя резины.
А. Хованская

52977. Сульфатная варка с большим расходом щелочи. Симкин Г. Э. (Fierberea sulfat cu un consum mare de alcalii. Simchin G. E.), Ind. lemn. celul şi hîrt., 1954, № 9, 350—352 (рум.)

Перевод. См. РЖХим, 1956, 8348.

52978. Реология сваренной древесины. I. Введение и обсуждение. II. Влияние температуры. Стоун (The rheology of cooked wood. I. Introduction and discussion. II. Effet of temperature. Stone I. E.), Tappi, 1955, **38**, № 8, 449—451, 452—451 (англ.)

Часть I. В результате морфологич. исследований древесных клеток (в процессе варки) установлено, что

сопротивление клеточных стенок обусловливает сопротивление компонентов древесины растворению. Обсуждена зависимость между степенью провара щепы и механич. энергией, затрачиваемой на процесс распада древесины на волокна.

Часть II. Высушенную древесину желтой березы погружали в масляную среду и нагревали до 205° и набухшую в воде древесину помещали в р-р $NaHCO_3$ и нагревали до 185°. Микроскопич. исследованиями установлено, что в древесине при обработке в масле при т-ре ~ 20 начинается разрушение вторичной стенки клеток, в то время как срединная пластинка между клетками разрушается лишь при 205°. В водн. среде очень сильно фибриллируется внешняя поверхность клеток. При 120° разрушения поверхности клеток значительны. М. Белецкая

52979. **Получение нейтральной сульфитной полуцеллюлозы. II. Влияние изменения расхода хим. реагентов. Финдли, Нолан** (Neutral sulfite semichemical pulping II. Effect of variables on chemical consumption. Findley Marshall E., Nolan W. J.), Paper Ind., 1956, **38**, № 5, 384—385 (англ.)

Рекомендуется использовать в процессе варки щелок с начальной конц-ией Na_2SO_3 ~ 20 *г/л* (в переводе на Na_2O). В случае более низкой конц-ии щелока необходимо учитывать дополнительные затраты на регенерацию хим. реагентов из щелоков. Л. Михеева

52980. **Сравнение процессов варки древесины. Мак-Ки** (Comparison of wood pulping processes. McKee Ralph H.), Pupl and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 2, 64—66 (англ.)

Сопоставлены гидротропный и сульфатный способы варки древесины. Э. Т.

52981. **Отбелка древесной массы. Янковский** (Bleaching of Groundwood Pulps. Yankowski Anthony A.), Paper Ind. 1955, **36**, № 10, 1006—1007 (англ.)

Для перекисной отбелки (pH 10—10,5, общая щелочность 1,2—1,9% NaOH от сухого веса массы) применяют различные комбинации перекисей Na_2O_2 и H_2O_2 с добавкой $MgSO_4$, в качестве антикатализатора и силикат Na, в качестве стабилизатора H_2O_2 и для образования антикоррозионного слоя на металлич. частях аппаратуры. Во время отбелки гипохлоритом Ca постепенно добавляют NaOH для поддержания pH 9—11. После расхода всего активного хлора (20—25 мин. при 38°) массу промывают и подкисляют до pH 5,—5,5 при помощи SO_2, для предупреждения ее потемнения. В отдельных случаях промывают водой. Отбелка гидросульфитом Zn производится при pH 5,0—6,5. Повышение конц-ии гидросульфита выше 1% нецелесообразно, так как не дает заметного повышения белизны. Гипохлоритная отбелка очень эффективна для лиственных пород, напр. для древесины тополя; перекисная для еловой древесины. Гидросульфит цинка белит все виды древесины, но достигаемая белизна меньше, чем при других видах отбелки. При гипохлоритной отбелке потери доходят до 2,5%, при перекисной и гидросульфитной они меньше 1%. Е. Каверзнева

52982. **Хлорирование целлюлозной массы. Чандра** (Chlorination of pulp. Chandra Pratap), Indian Pulp and Paper, 1956, **11**, № 4, 200-203 (англ.)

При хлорировании целлюлозной массы протекают следующие процессы: растворение инкрустирующих в-в; разложение окрашенных в-в; окисление инкрустирующих в-в после их отделения от целлюлозного материала и окисление целлюлозы. В свете перечисленных р-ций автор разбирает хлорирование сульфитной и сульфатной целлюлозы. Ю. Вендельштейн

52983. **Влияние pH на процесс отбелки целлюлозы. Рапсон** (The role of pH in bleaching pulp. Rapson W. Howard), Tappi, 1956, **39**, № 5, 284—295 (англ.)

Приведены результаты опытов по отбелке частично отбеленной сульфитной и сульфатной целлюлозы Cl_2, ClO_2, хлоритом Na, H_2O_2, CH_3COOOH и кривые, позволяющие выбрать оптимальную величину pH для получения целлюлозы требуемой характеристики. Л. Михеева

52984. **Изменение цвета крафтцеллюлозы. Мэрум** (Color reversion of kraft pulp. Marum E. B.), Tappi, 1956, **39**, № 6, 390—394 (англ.)

Пожелтение беленой целлюлозы (Ц) при сушке и хранении происходит в тех случаях, когда она перебелена NaClO (I). Ц предварительно отбеленная ClO_2 с промежуточным экстрагированием NaOH при pH = =4,6—4,8, отличалась довольно стабильным цветом. При обработке ее I, содержащим 1% активного Cl, максим. пожелтение наблюдалось при pH = 8,9, миним. при pH 9,5. Крафтцеллюлоза, обработанная хлором, NaOH и I, отбеливалась I при 35° и pH 1,8—11,3. Максим. пожелтение было при pH 6,8 и кол-ве активного Cl 1,5%, миним. при pH 9,5 и 1,0% активного Cl. При обработке I, содержащим 1% активного Cl, хлопка и α-Ц предварительно отбеленных ClO_2, при разных pH не замечалось изменения цвета. Показано, что наиболее эффективное удаление в-в, вызывающих пожелтение Ц происходит при применении щел. экстрагирования между двумя ступенями обработки ClO_2. Найдено, что изменение цвета усиливается при увеличении CuZ и содержания β- и γ-Ц. А. Сафьян

52985. **Определение морфологической и химической однородности целлюлозных волокон. Милов Б. Г., Витовтова М. И.,** Научн. тр. Центр. н.-и. ин-т целлюлозн. и бум. пром-сти, 1956, вып. 41, 123—134

С помощью поляризационного микроскопа разработана шкала интерференционной окраски набухающих в р-рителе целлюлозы волокон (Ц), по которой можно судить о степени морфологич. и хим. (по содержанию лигнина) однородности волокон, зависящей от хим. состава, плотности в-ва и толщины слоя клеточных стенок, и с помощью которой получают единую характеристику волокон Ц. Графич. выражение полученных величин дает кривую распределения лигнина между группами волокон. Хим. однородность волокон Ц можно характеризовать средними размерами в поперечнике линейного набухания волокон в р-рителе, как признаком сжатия структуры мол. остова Ц, которое повышается по мере удаления спутников Ц. Установлена закономерная связь между величиной набухания волокон в р-рителе и степенью делигнификации Ц и вязкостью ее р-ров. Ю. Вендельштейн

52986. **Тонкая структура целлюлозы и других микрофибриллярных веществ. Балашов, Престон** (Fine structure of Cellulose and other microfibrillar substances. V. Balashov, R. D. Preston), Nature 1956, **176**, 64 (англ.)

Исследована структура целлюлозы водоросли *Valonia* электронографич. методом. Н. Маят

52987. **Исследование целлюлозы в электронном микроскопе. I. Электронный микроскоп. Радо П. Тонкая структура элементов клеток соломенной целлюлозы. Лендьел, Берло, Радо** (Elektronmikroszkópos cellulózvizsgálatok. I. rész. Az elektronmikroszkop. Radó Felicia. II. resz. A szalmacellulóz sejtelemeinek finomszerkezete. Lengyel Pal, Barla Endrene, Rado Felicia), Papír-és nyomdatedhn., 1956, **8**, № 4, 122—124; № 5, 149—156 (венг.)

52988. **Пиролиз целлюлозы под вакуумом. Мадорский, Страус, Харт** (Pyrolysis of cellulose

in a vacuum. Madorsky S. L., Hart V. E., Straus S.), J. Res. Nat. Bur. Standards, 1956, **56**, № 6, 343—354 (англ.)

Изучался пиролиз образцов хлопка, хлопковой гидроцеллюлозы и вискозного шелка, без пропитки и с пропиткой Na_2CO_3 или NaCl, при 250—397° под высоким вакуумом. Летучие фракции состояли в основном из CO, CO_2, воды и левоглюкозана (деготь), остаток — уголь. Целлюлозные материалы, пропитанные солями, давали пониженные выходы дегтя и увеличенные кол-ва CO, CO_2, H_2O и угля. Пиролиз вискозного шелка протекает с большей скоростью, чем пиролиз хлопка и гидратцеллюлозы. Выход левоглюкозана при пиролизе вискозного шелка ниже, а CO_2, CO и H_2O выше, чем при пиролизе хлопка и гидратцеллюлозы. Энергия активации термич. разложения чистых целлюлозных материалов немного больше, чем таковая для тех же материалов, импрегнированных Na_2CO_3 или NaCl. Приведен возможный механизм пиролиза целлюлозы. М. Чудаков

52989. **Получение эфиров целлюлозы и фталевой кислоты. Малм, Менч, Фулкерсон, Хайатт** (Preparation of phthalic acid esters of cellulose. Cellulose derivatives. Malm C. J., Mench J. W., Fulkerson Brazelton, Hiatt G. D.), Industr. and Engng Chem., 1957, **49**, № 1, 84-88 (англ.)

Описано получение фталатов этилцеллюлозы (ЭЦ) и ацетилцеллюлозы (АЦ) в среде CH_3COOH и в присутствии CH_3COONa (в отсутствие пиридина). Приведены результаты исследования влияния т-ры, времени, изменения кол-в и соотношений загруженного фталевого ангидрида, CH_3COONa и CH_3COOH и содержания воды в реакционной среде на содержание фталила в получаемых смешанных производных целлюлозы. Скорость введения фталила в ЭЦ и АЦ повышается с увеличением т-ры, но конечное содержание фталила в продукте с повышением т-ры $> 60°$ падает. Приведена диаграмма растворимости фталатов АЦ с различным содержанием ацетила и фталила в 1,5%-ном р-ре $NaHCO_3$, показывающая, что для растворимости образцов с низким содержанием свободных OH-групп требуется высокое содержание фталила, в то время как образцы, с низкой суммарной степенью замещения при малом кол-ве фталатных групп образуют растворимые в воде Na-соли. Ю. Вендельштейн

52990. **Метилирование вторичного ацетата целлюлозы диазометаном. Ребенфельд, Пачу** (Methylation of secondary cellulose acetate with diazomethane. Rebenfeld L., Pacsu E.), J. Polymer Sci., 1956, **21**, № 98, 273—277. (англ.; рез. франц., нем.)

Изучался процесс метилирования диазометаном свободных гидроксильных групп вторичного ацетата целлюлозы (I) (39,2% ацетильных групп). Установлено, что при метилировании I диазометаном в присутствии незначительного кол-ва воды наряду с р-цией метилирования протекает деацетилирование I. Степень деацетилирования и метилирования зависят от содержания влаги в I и от времени р-ции. Так, при метилировании I с влажностью 100, 65 и 0% в течение 8 час. содержание метоксильных групп составляло 5,72, 1,46, 1,14 соответственно. При влажности исходной I 100% содержание ацетильных групп после метилирования падало до 25,7%. Предложен возможный механизм р-ции деацетилирования. М. Чудаков

52991. **Исследование распределения заместителей в оксиэтилцеллюлозе. Крун, Линдберг** (An investigation of the distribution of substituents in hydroxyethylcellulose. Croon Ingemar, Lindberg Bengt), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 22, 794—799 (англ.; рез. шведск., нем.)

Изучалось распределение заместителей в оксиэтилцеллюлозе, содержащей 0,60 оксиэтильных группы на глюкозный остаток путем гидролиза до эфиров глюкозы и фракционирования их на угольной колонке. Были выделены и охарактеризованы глюкоза, три монозамещ. и шесть двузамещ. эфиров глюкозы. Относительное кол-во полученных различных производных глюкозы хорошо совпадало со значениями, вычисленными, исходя из предположения о равной доступности для этерификации всех глюкозных остатков и из отношения констант скоростей р-ции этерификации гидроксильных групп, расположенных у C_2, C_3, C_6 и оксиэтильной группы, равного 3 : 1 : 10 : 20. Около 25% введенной окиси этилена реагировало с оксиэтильными группами целлюлозы, образуя полиэтиленоксидные цепи. М. Чудаков

52992. **Окисление черного щелока. Венемарк** (Om oxidation av svartlut. Venemark E.), Svensk papperstidn., 1956, **59**, № 18, 629—640 (шведск., рез. англ., нем.)

Опыты вели со щелоками от хвойной и от лиственной сульфатной целлюлозы с содержанием 10,45—11,4 *г/л* Na_2S. Окисление производилось технич. O_2 при т-рах 60—90°. При окислении основной части Na_2S расход O_2 значительно превышает теоретич. кол-во, нужное для образования $Na_2S_2O_3$. При дальнейшем окислении щелока поглощение O_2 доходит до 210—230% от теоретич. Установлено, что окисление не ограничивается образованием только $Na_2S_2O_3$ Интенсивность действия O_2 при кол-вах Na_2S до 2 *г/л* не зависит от конц-ии Na_2S. М. Нагорский

52993. **Сульфатный отработанный щелок. V. Равновесное распределение ионов аммония и других ионов между катионообменной смолой и водными растворами. Фелисетта, Маркем, Мак-Карти** (Sulphite spent liquor. V. Equilibrium distribution of ammonium and other ions between cation exchange resins and aqueons solutions. Felicetta V. F., Markham A. E., McCarthy Joseph L.), Tappi, 1954, **37**, № 10, 431—436 (англ.)

Часть IV см. РЖХим, 1957, 42964.

52994. **Выпарной аппарат с термокомпрессией для отработанных сульфитных щелоков. Крейг, Элджи, Расселл** (A thermal compression evaporator for spent sulphite liquor. Craig D., Elgee H., Russell J. K.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1954, **55**, № 5, 97—102 (англ.)

52995. **Программное регулирование температуры варочных котлов. Балмасов Е. Я.**, Бум. пром-сть, 1956, № 10, 5—9

Рекомендуется совершенствовать оборудование и технологич. процессы (в данном случае введением устройств для принудительной циркуляции щелока, осуществлением непрерывной варки и т. д.), применять современные средства и методы автоматич. контроля и регулирования процессов, решать задачу комплексно для целых цехов и з-дов. Приведены схемы подключения программного регулятора т-ры и автоматич. управления компрессором. А. Хованская

52996. **Применение неметаллических химически стойких материалов в оборудовании сульфатно-целлюлозного производства. Горянинова А. В.**, Бум. пром-сть, 1957, № 1, 22—25

Рекомендуется применение винипласта, фаолита, асбовинила, непроницаемого графита, спец. стали отечественных марок, футеровки кислотоупорным кирпичом на диабазовой замазке с подслоем из полиизобутилена, и др. А. Х.

52997. **Испытание метода для определения полноты удаления примесей из целлюлозы. Николсон** (A suggested test method for the determination of the efficiency of reject removal. Nicholson Geor-

g e B., J r), Tappi, 1954, **37**, № 1, A150 — A155 (англ.)

52998. **Определение карбоксильных групп в целлюлозах с помощью комплексона. Дёринг** (Carboxylgruppenbestimmungen in Zellstoffen mit Komplexon. D o e r i n g H e l m u t), Das Papier, 1956, **10**, № 7—8, 140—141 (нем.; рез. англ., франц.)

Целлюлозу (I), освобожденную HCl-к-той от металлов, обрабатывают ацетатом Zn (II), определяя связанный карбоксилами Zn титрованием комплексоном (двунатровой солью этилендиаминтетрауксусной к-ты (III) до и после воздействия на I). 5 *г* грубо измельченной I суспендируют в смесителе в 200 *мл* 0,1—0,2 н. HCl и оставляют суспензию на 2 часа, изредка взбалтывая, затем отсасывают, тщательно промывают водой и сушат при 30—40° в течение ночи. К 1 *г* обеззоленной I (влажность определяют отдельно) прибавляют 50 *мл* р-ра II (2,1 *г* $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ растворяют в 1 *л* прокипяченной дистил. воды; 25 *мл* р-ра титруют р-ром III, приготовление которого указано ниже), плотно закрывают пробкой, и, периодически взбалтывая, оставляют на 2 часа или на ночь, кашку I отсасывают, к 25 *мл* фильтрата добавляют 2 *мл* буферного р-ра (54 *г* NH_4Cl растворяют в воде, прибавляют 350 *мл* 25%-ного р-ра NH_3 и доводят до 1 *л*), прибавляют твердый индикатор (2,5-эриохромчерного смешивают с 1 *г* метилового красного, 1 *г* смеси растирают с 200 *г* NaCl) до появления устойчивого красного окрашивания и титруют 0,01 н. **III** (1,861 *г* **III** растворяют в воде и доводят до 1 *л*) до перехода цвета индикатора в ярко-зеленый (через коричневый). Следует применять чистейшую дистил. воду. Метод прост, нечувствителен к CO_2, с отчетливым концом титрования. Приведена таблица сравнительного определения COOH по описанному методу и по методу Вильсона.

Ю. Вендельштейн

52999. **Методы определения слабых и сильных кислых групп в различных препаратах лигнина и целлюлозах. Экман, Энквист** (Some determinations of weak and strong acidic groups in various lignin preparations and pulps. E k m a n K u r t, E n k w i s t T e r j e), Paperi ja Puu, 1955, **37**, № 8, 369—377, 382 (англ.)

53000. **Характеристика целлюлозы вискозиметрическим методом. Славик** (Charakterizovanie celulózy viskozimetrickou metódou. S l á v i k J v a n), Chem. zvesti, 1956, **10**, № 7, 460—467 (словацк.; рез. русск., нем.)

Метод определения вязкости целлюлозы (I) в медно-аммиачном р-ре при конц-ии I 10 *г/л* не позволяет характеризовать степень полимеризации и полидисперсность I. Предлагается р-р I в медно-аммиачном р-ре с конц-ией 10 *г/л* разбавлять до конц-ии 0,5—1,0 *г/л* и определять вязкость полученного р-ра в вискозиметре. При этом пользуются ур-нием Филиппа, которое для р-ров с конц-ией 10,0 и 0,5 *г/л* имеет следующий вид: $n_s = \lg \eta_{отн}' / \lg (1 + [\sqrt[8]{\eta_{отн}}]\, 20)$, где $\eta_{отн}'$ — относительная вязкость при максим. конц-ии р-ра, $\eta_{отн}$ — относительная вязкость при миним. конц-ии р-ра. Значение n_s выражает приблизительно полидисперсность целлюлозы. n_s в случае низкой степени полидисперсности I <7, в случае высокой степени полидисперсности >8. Метод может быть использован для ориентировочного определения степени полидисперсности I или щел. I путем определения вязкости медно-аммиачного или вискозного р-ров, а также для характеристики производственных вискозных р-ров.

В. Деревицкая

53001. **Вопросы автоматизации и контроля работы бумагоделательной машины. Штепанек** (Otázky řešení automatisace výrobní linky papírenskeho stroje. Š t ě p á n e k J i ř í), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 7, 157—161 (чеш.; рез. русск., нем., англ.)

53002. **Некоторые опыты по комбинированному размолу волокна для тонкой и мягкой бумаги в роллах и гидроразбивателях. Поллак** (Některé zkušenosti s kombinovaným mletím tenkych a jemných grafickych papírů na holandrech a hydrofinerech. P o l l a k J o s e f), Papír a celulosa, 1955, **10**, № 9, 176—180 (чешск.; рез. русск.)

53003. **Прогресс в производстве бумаги из органических и неорганических синтетических волокон. Арледтер** (New developments in the manufacture of organic and inorganic synthetic fiber paper. A r l e d t e r H a n n s F.), Tappi, 1956, **39**, № 5, 299—303 (англ.)

Обзор. Библ. 7 назв. Э. Т.

53004. **Переработка и применение бумаги. Части 3, 4. Бумаги с бронзовой фольгой и их применение. Дей** (Paper conversion and usage. No. 63. Parts 3, 4. Coated bronze foil papers and their uses. D a y F r e d e r i c k T.), World's Paper Trade Rev., 1955, **143**, № 10, 808, 810 (англ.)

Описан процесс покрытия металлич. порошками с предварительным нанесением связующих и облицовки бумаги (или картона) алюминиевой фольгой. Часть 2 см. РЖХим, 1957, 10053.

М. Белецкая

53005. **Упаковочная бумага с применением сарана. Рейтер** (Saranové obaly. R e i t e r R a d o v a n), Papír a celulosa, 1956, **11**, № 6, 127—130 (чешск.)

53006. **О содержании невымываемых азотистых веществ в сортах бумаги для хроматографии. Штро** (Untersuchungen über den Gehalt an nicht auswaschbaren N-Substanzen in Papiersorten für die Papierchromatographie. S t r o h H.- H.), Pharmazie, 1956, **11**, № 7, 473—475 (нем.)

В необработанных бумагах Ватман 4 (В), Шлейхер и Шюль (Ш), Эльфор (Э) содержание азота (I) колеблется соответственно в пределах 14—20 *мг*/100 *г*, 10—17 *мг*/100 *г* и 53—57 *мг*/100 *г*. После обработки р-рами NaOH, HCl, $NaHCO_3$, CH_3COOH, метанолом и т. п. содержание I в образцах В и Ш практически не меняется и значительно понижается в Э; наилучшие результаты дает промывка 0,5 н. NaOH в течение 24 час., понижая содержание I до 11—15 *мг*/100 *г* в Э. Невымываемые в-ва, по-видимому, являются белками, прочно связанными с целлюлозой.

Ю. Вендельштейн

53007. **Свойства латексной пленки для бумаг, наполненной инертными пигментами. Осборн, Шатава, Антлфингер** (Properties of latex films loaded with inert pigments. O s b o r n e E. B., S a t a v a R. D., A n t l f i n g e r G. J.), Tappi, 1956, **39**, № 1, 47—51 (англ.)

53008. **Получение стабильных суспензий из экстракционной канифоли для проклейки бумаги. Малешков** (Получаване на стабилни суспензии от екстракционен колофон. М а л е ш к о в З д р.), Техника (Бълг.), 1956, **5**, № 3, 36—38 (болг.)

53009. **Оценка полиакрилатов, используемых для поверхностных покрытий бумаги, путем изучения свободных пленок. Мак-Лафлин** (Evaluation of acrylic binders for paper coating pigments by study of free films. M c L a u g h l i n P. J.), Pulp and Paper Mag. Canada, 1955, **56**, № 7, 134; Tappi, 1955, **38**, № 5, 309—312 (англ.)

53010. **Гуаровая камедь в качестве добавки в роллы. Кушинг** (Quar gum as dry beater additive. C u c h i n g M. L.), Tappi, 1955, **38**, № 7, A113—A114 (англ.)

При добавлении в бумажную массу (до ее размола или рафинирования) природной камеди гуар получают более садкую, лучше обезвоживающуюся бумажную массу, обеспечивающую повышение плотности, сниже-

ние пористости и улучшение механич. прочности (сопротивление разрыву, излому и продавливанию) полотна бумаги. М. Белецкая

53011. **Новый вид клея для бумажного производства.** **Ведерников В. Г.,** Бум. пром-сть, 1957, № 1, 25—26

Сырьем для получения клея (К) служит талловый пек (остаток после вакуум-перегонки сырого таллового масла). В зависимости от сорта т-ра размягчения пека 53—55° и 70°; кислотное число 33 и 20; число омыления (в *г* Na_2CO_3 на 100 *г*) 7 и 6, смоляных к-т 15% и 12%, неомыляемых 37% и 42%. Основные показатели таллового плавленого К следующие: содержание (в %) общей соды $\leqslant$ 11; воды по Дину и Старку $\leqslant$ 5 (ГОСТ 2477—44); т-ра размягчения $\geqslant$ 70 (ОСТ 7872—39). Этот К является полноценным заменителем канифоли при проклейке картона, изоплит и темных сортов бумаги. А. Хованская

53012. **Транспортирование покровных эмульсий для мелованых бумаг.** **Карвер, Фут** (How wo handle coating clay slurries. Carver Marlin E., Foote William J.), South. Pulp and Paper Manufacturer, 1955, **18,** № 8, 35, 36, 38 (англ.)

Описано устройство для транспортирования и подачи покровных эмульсий. К Ц.

53013. **Новейшие технологические схемы и оборудование для крупных предприятий тарного картона и упаковочной бумаги.** **Цветков И. Д.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 154—162

53014. **Картоны. Комплекс картон-пластик.** **Лапез** (Les cartons, le complexe carton-plastique. Lapèze), Mém. Soc. ingrs civils France, 1955, **108,** № 2, 83—90 (франц.)

Рассмотрены различные виды картонной упаковки и методы повышения их хим. и мех. стойкости с помощью высокополимеров, в частности покрытие пленками. Изложены технич. требования, предъявляемые к материалам, применяемым для упаковки пищевых продуктов. Указаны инсектицидные и фунгицидные средства для упаковочных материалов. Л. Песин

53015. **О некоторых характеристиках серого картона (II).** **Видерман** (Despre unele caracteristici ale mucavalelor cenuşii şi factorii care le influenţează (II). Wiedermann A.), Ind. lemn. celul. si hirt., 1955, **4,** № 9, 351—356 (рум.; рез. русск.)

Часть I см. РЖХим, 1956, 37827.

53016. **Теоретические основы технологии переработки древесных отходов на картон и древесноволокнистые плиты.** **Солечник Н. Я.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 138—147

Экспериментально подтверждено, что: 1) способность целлюлозы (Ц) к размолу зависит от ее упруго-вязких свойств, связанных с длиной ее макромолекул, 2) решающим фактором в процессе пропарки Ц, кроме т-ры и продолжительности обработки, является активная кислотность среды, которая различна у хвойных и лиственных пород древесины. В соответствии с теорией и технологией процесса термич. обработки (закалки) плит, гидрофильные свойства древесины обусловлены наличием в неориентированных участках Ц, а также в гемицеллюлозах и в лигнине огромного кол-ва гидроксилов, обладающих способностью поглощать воду из воздуха (пара) и капельно-жидкую воду при погружении в нее древесины. А. Хованская

53017. **Использование древесных отходов методом дефибрирования.** **Хлебников А. А.** В сб.: Материалы совещания по проблемам пром. использования отходов древесины. М., АН СССР, 1956, 131—137

Приведена и описана схема очистного и обезвоживающего оборудования с указанием его параметров. Древесную массу можно использовать в произ-ве древесноволокнистых плит (включая паркет и конструкционные плиты), а также для различного вида тарных и строительных картонов. А. Хованская

53018. **Применение смол из суммарных фенолов в качестве связующих.** **Шорыгина Н. В., Отливанчик А. Н.,** Деревообрабат. пром-сть, 1957, № 2, 15—16

В качестве связующих при произ-ве древесностружечных древесноволокнистых плит применены водно-эмульсионные смолы марки ФГ-2, полученные из суммарных фенолов Щекинского з-да. Указанные смолы содержат (в%%) 50—70 сухого остатка, 5—12 свободного фенола и 4—6 свободного формальдегида. А. Х.

53019. **Влияние размера и формы частиц на прочность и неизменяемость размеров у плиток из древесных частиц со смоляным связующим.** **Тернер** (Effect of particle size and shape on strength and dimensional stability of resin-bonded wood-particle panels. Turner H. Dale), J. Forest Prod. Res. Soc., 1954, **4,** № 5, 210—223 (англ.)

Проведены опыты по получению прочных древесных плит (ДП) из отходов деревообрабатывающей пром-сти. В качестве связующего применяли фенольную смолу (2—4—8% на сухой вес ДП), которую вводили в виде водн. суспензии путем обрызгивания стружек с последующей сушкой при 50°. Образцы с влажностью $\leqslant$10% прессовали при 160° в течение 15 мин. под давл. 17,5—35—70 *кГ/см*^{2}. Н. Рез

53020. **О влиянии термообработки при производстве древесноволокнистых плит.** **Клаудиц, Штегман** (Beitrage zur Kenntnis des Ablaufes und der Wirkung thermischer Reaktionen bei der Buldung von Holzwerkstoffen. Klauditz Wilhelm, Stegmann Günther), Holz Roh- und Werkstoff, 1955, **13,** № 11, 434—440 (нем.)

53021. **Сжатие волокон в листах целлюлозы.** **Иварсон** (Compression of cellulose fiber sheets. Ivarsson Bertil W.), Tappi, 1956, **39,** № 2, 97—104 (англ.)

Для изучения динамики сжатия волокон целлюлозного листа сконструирован новый прибор. Основную деталь прибора представляет стальная пластина, к которой испытуемый образец прижимается с помощью съемной, измерительной пластины. Создаваемое давление изменяется от 0 до 400 *кг/см*^{2}. Испытания прибора показали хорошую воспроизводимость измерений и установили влияние различных условий определения на результаты испытаний. Сжимаемость образца зависит от степени разработки волокон и содержания влаги в целлюлозе. При влажности пробы, превышающей 30% (точка насыщения волокна влагой), величина сжатия остается постоянной. Таким образом, реологич. изменения в бумаге (картоне) могут наблюдаться только в тех пределах, когда происходит адсорбция влаги волокном, по достижении насыщения волокна влагой, при дальнейшем повышении влажности его реологич. свойства не изменяются, но зависят от предварительных обработок целлюлозы. М. Белецкая

53022. **Бетаметр на мокром конце бумажной машины.** **Птижан** (Beta gauges at the wet end. Petitjean A. L.), Paper Ind., 1956, **38,** № 8, 674—676 (англ.)

Установка бетаметра в мокрой части бумажной машины позволяет непрерывно контролировать работу мокрых прессов и отсасывающих ящиков. Установка его после мокрых прессов и после сушильной части машины по дифференциальной схеме открывает новые возможности в отношении контроля за работой сушильной части машины. С. Иванов

53023. **Прибор Чапмана для определения печатной гладкости бумаги. III. Чертеж и применение прибора с непосредственным отсчетом. Обеншейн** (The chapman printing smoothness tester. III. Design and use of a direct reading tester. Obenshain D. Noel), Tappi, 1955, 38, № 2, 105—114 (англ.)
Часть II см. РЖХим, 1956, 59919.

53024. **Новый простой метод определения жиронепроницаемости. Трёгер** (Eine neue, einfache Methode zur Bestimmung der Fettdichtigkeit. Tröger Horst), Zellstoff und Papier, 1956, 5, № 3, 62—64 (нем.)
На прямоугольник бумаги размером 4×25 *см* наносят 0,2 *мл* диэтилового эфира фталевой к-ты, окрашенного малахитовым зеленым, и кладут на нее стеклянную пластинку такого же размера и груз в 1000 *г*. Через 24 часа подсчитывают на лежащей внизу контрольной бумаге точки проникновения. В качестве быстрой пробы может быть применена обработка спиртовым р-ром фуксина. В. Высотская

53025 К. **Химия древесины и целлюлозы. Никитин В. М.** Перев. с русск. (Chémia dreva a celulózy. Nikitin V. M. Překl. z rus. Bratislava, SVTL, 1956, 396 s., il., 30.40 Kčs) (словацк.)

53026 К. **Химико-технический контроль лесохимических производств (Учебник для техникумов). Сумароков В. П., Гордон Л. В.** М.— Л., Гослесбумиздат, 1956, 258 стр., илл., 6 р. 95 к.

53027 К. **Справочник бумажника (технолога) [В 3 т.]. Т. 2. Кн. 1.** Ред. **Алексеев А. А.** М.— Л., Гослесбумиздат, 1956, 459 стр., илл., 23 р. 95 к.

53028 К. **Справочник бумажника (технолога) [В 3 т.]. Т. 2. Кн. 2.** Ред. **Алексеев А. А., Пузырев С. А.** М.— Л., Гослесбумиздат, 1957, 434 стр., илл., 20 р. 95 к.

53029 П. **Способ сбраживания сахарных растворов, содержащих уксусную кислоту. Карл** (Vorrichtung zum Verhüten der Schaumbildung beim Destillieren alkoholhaltiger Maischen. Carl Jacob), Пат. ФРГ 945383, 5.07.56
При сбраживании сахарных р-ров бактериями для получения бутанола и ацетона, ограничивают содержание уксусной к-ты (I) в сусле 5 *г/л* отгонкой с водяным паром, получением нерастворимых солей или разбавлением сусла субстратом, не содержащим I. Пример 1. 100 *л* сульфитных щелоков с содержанием I 15 *г/л* при pH 3,5 нагревают барботажным паром до 90° и продувают воздухом 4 часа при той же т-ре. Содержание I снижают до 2,5 *г/л*. Доводят pH до 7,5 добавлением $Ca(OH)_2$ и $CaCO_3$, фильтруют или декантируют и охлаждают до 36°. В этих условиях после 44 час. брожения выход р-рителей составляет 38% по отношению к редуцирующим сахарам, т. е. из 100 *кг* редуцирующих сахаров — 22,7 *кг* бутанола, 11,4 *кг* ацетона и 3,9 *кг* этанола. Пример 2. К 1000 *л* сульфитных щелоков, содержащих 10 *г/л* I и 40 *г/л* редуцирующих сахаров, добавляют 1000 *л* воды и 55 *кг* патоки, содержащей 50% сахара. Этим снижают содержание I до 4,9 *г/л*. Дальнейшая обработка аналогична примеру 1. Выход р-рителей, составляет 39,4%, т. е. из 100 *кг* редуцирующих сахаров, 14,6 *кг* бутанола, 9,3 *кг* ацетона и 2,7 *кг* этанола. Г. Ошмян

53030 П. **Способ и приспособление для обработки и дезинфекции старых деревьев** (Procédé et dispositif pour le traitement et la désinfection des vieux bois) [Pest Control Co]. Франц. пат. 1100082, 15.09.55 [Chimie et industrie, 1956, 76, № 3, 499 (франц.)]
Прибор, через который проводят жидкость, предназначенную для обработки дерева (ЖОД), вставляют в отверстие, сообщающееся с каналами, проделанными насекомыми, и (или) с сосудами дерева; к прибору присоединяют фитиль, погруженный в ЖОД, причем уровень ЖОД расположен выше отверстия, через которое ее вводят. Ю. Вендельштейн

53031 П. **Способ предотвращения вспенивания при загрузке варочных котлов сульфатцеллюлозного производства. Тарккопен** (Verfahren zur Verhinderung des Schäumens bei der Beschickung von Sulfatzellstoffkochern. Tarkkonen Oma) [Fa. Sunila Osakeyhtiö Oma Tarkkonen]. Пат. ФРГ 944044, 7.06.56
Подача черного щелока (ЧЩ) под давлением одновременно и вместе со стружкой через спец. загрузочный аппарат любой конструкции (пропитывание стружки) в варочный котел, с последующей подачей в него белого щелока, совершенно устраняет вспенивание и сохраняет тепло, содержащееся в ЧЩ, что приводит в экономии пара до 25% и более. Подача стружки и ЧЩ через загрузочный аппарат обеспечивает равномерное пропитывание стружки и, вследствие этого, однородные результаты варки. Одновременную подачу стружки и ЧЩ через загрузочный аппарат осуществляют расчетом времени подачи ЧЩ или отмериванием его любым способом. Ю. Вендельштейн

53032 П. **Целлюлозная масса из материалов, содержащих сердцевину. Фицпатрик** (Paper pulp from pith containing materials. Fitzpatrick B. C.). Австрал. пат. 150320, 5.03.53
Волокнистый растительный материал, содержащий сердцевину, варят (без деструкции) с горячим водн. щелоком, в который NaOH вводят с такой скоростью, чтобы общее кол-во активного NaOH в варочном котле никогда не превышало конц-ии 0,06% от веса варочной жидкости или 0,5% от веса первоначально загруженного материала, содержащего сердцевину. Варку заканчивают после того, как достигнута желаемая степень удаления лигнина. Ю. Вендельштейн

53033 П. **Способ отбелки двуокисью хлора материалов, содержащих целлюлозу. Рингстрем** (Sätt vid blekning av cellulosahaltigt material med klordioxid. Ringström E.) [Uddeholms AB.]. Швед. пат. 151174, 16.08.55
После предварительной отбелки материала (если требуется) каким-либо иным агентом производят отбелку ClO_2 в кислой или нейтр. среде, затем материал обрабатывают р-ром NaOH, содержащим небольшое кол-во активного кислорода, так, что последний расходуется настолько быстро, что не вызывает разложения волокнистого материала, при этом кол-во NaOH превышает кол-во активного кислорода в 11—14 раз. М. Нагорский

53034 П. **Одноступенчатая отбелка сульфатной целлюлозы. Стоун, Матарес** (Available chlorine single-stage bleaching of sulfate pulp. Stone William A., Matarese John George) [Olin Mathieson Chemical Corp.]. Пат. США 2741537, 10.04.56
Водную суспензию сульфатной целлюлозы (СЦ) отбеливают одновременно Cl_2 и ClO_2 в отношении от 2,5 до 3,5 : 1, или Cl_2 и растворимым в воде хлоритом в отношении от 3,5 до 4,5:1. Пример: (а) Первую стадию отбелки проводят 9,1 *кг* хлорита Na и 41 *кг* Cl_2 на 1 *т* СЦ, после нейтр-ции поддерживают pH 9—9,5, чтобы масса была слегка щелочной к концу 1 часа в сборнике. Белизна массы после 1-го промывного аппарата (ПА) ~ 68%. Во время размола в течение 1 часа при 38° прибавляют 2,3 *кг* хлорита Na. Белизна СЦ после 2-й промывки 74% при хорошей прочности. Из ролла и 2-го ПА выделяется тяжелый для рабочих запах ClO_2. (б) Параллельно с (а) в течение 3 дней проводят отбелку в одну стадию, вводя 41—45 *кг* Cl_2 и 13,6 *кг* хлорита Na на 1 *т* СЦ; после нейтр-ции поддерживают

27*

pH ~ 9,5; pH массы, входящей в 1-й ПА, ~8, белизна СЦ 73,5 при высокой прочности. При патентуемой одноступенчатой обработке добавление смеси TiO_2 и $BaSO_4$ (3 : 1) в ролл сокращают с 17,7 *кг* (при двухступенчатой обработке) до 4,5 *кг* на 1 *т* СЦ.

Ю. Вендельштейн

53035 П. **Способ получения легко растворимых в воде порошкообразных простых эфиров целлюлозы** (Verfahren zur Herstellung leicht wasserlöslicher Celluloseäther in Pulverform) [Sichel-Werke A.-G.]. Пат. ФРГ 930954, 28.07.55

Водн. или водн.-щел., предпочтительно пастообразные, р-ры эфиров целлюлозы (метил-, оксиалкил-, карбоксиалкилцеллюлозы), получаемые осаждением эфиров из реакционной смеси к-тами или кислыми солями и повторным растворением их в водн. щелочи, наносят тонким слоем на горячую поверхность, предпочтительно на цилиндры с т-рой > 100°, на которых тонкий слой быстро и интенсивно высушивается, после чего его измельчают в порошок. Полученные этим способом эфиры целлюлозы легко и быстро растворяются как в холодной, так и в горячей воде и водн. щелочах с образованием высоковязких р-ров, применяемых в качестве аппретур и шлихт, загустителей типографских красок и клеев.

Я. Кантор

53036 П. **Способ выпаривания отработанных сульфитных щелоков. Гревин, Линдберг** (Verfahren zum Eindampfen von Sulfitablauge. Grewin Fredrik Waldemar, Lindberg Sten Gösta) [Aktiebolaget Rosenblads Patenter]. Пат. ФРГ 942312, 3.05.56

Выпаривание сульфитных щелоков осуществляется ступенчато в нескольких выпарных аппаратах, обогреваемых соковым паром, содержащим SO_2. При этом каналы для пара и щелока периодически меняются. Таким образом, тепловые поверхности, соприкасающиеся со щелоком, периодически омываются конденсатом, содержащим SO_2.

М. Чудаков

53037 П. **Утилизация отработанных сульфитных щелоков. Шнелл, Шнелл, Рибен** (Sulfite waste liquor utilization. Schnell J. R., Schnell A., Rieben P.). Австрал. пат. 167177, 22.03.56

Отработанные сульфитные щелока упаривают при 50—100° и вакууме 80—90% в многоступенчатом вакуум-выпарном аппарате до содержания воды ~ 20—40%, содержание воды до 10—20% уменьшают при атмосферном давлении и 70—90° в выпарном аппарате, в котором выпариваемая жидкость стекает тонкой пленкой вдоль нагретых стенок выпарной камеры, при pH жидкости в обеих стадиях 5—6; после выпаривания pH концентрата доводят до 7,2—8 смешиванием с $Ca(OH)_2$ при 70—100° в смесителе с планетарной мешалкой.

Ю. Вендельштейн

53038 П. **Обработка лигнинсодержащих жидкостей** (Treatment of liqneous liquors) [St. Lawrence Corp., Ltd]. Англ. пат. 732116, 22.06.55

N-содержащие продукты получают обработкой лигнинсодержащих жидкостей (ЛЖ) соединениями четвертичного аммония (СЧА) и отделением полученного осадка от маточника. Способ можно использовать для выделения составных частей лигнина (Л) из ЛЖ осаждением СЧА соответствующего продукта, отделением последнего и разложением для выделения Л. Патентуется также новый продукт присоединения лигносульфоновой к-ты (I) и СЧА. В качестве Л можно применять отработанные щелока от кислой сульфитной или щел. варки древесины или других растительных материалов. Из СЧА названы следующие производные аммония III: хлориды алкилтриметил-II, бромид цетилпиридина, бромид тетрадецилпиридина, хлорид диметилфенилбензил-II, хлорид стеарамидометилпиридина, бромид цетилтриметил-II, бромид лаурилтриметил-II, хлорид трис-(оксиэтил)-бензил-II, хлорид бензилпиридина, хлорид триэтилбензил-II, хлорид трис-(оксиэтил)-пропил-II, этилсульфат трис-(оксиэтил)-этил-II и хлориды диалкилдиметил-II. Продукты присоединения можно расщеплять на составные части разными путями, напр. действием сильных минер. к-т — HCl, H_2SO_4 или H_3PO_4. В случае выделения I из ЛЖ их можно растворять в щелочах для получения р-ров щел. солей I, из которых I выделяют подкислением. Продукты присоединения можно разлагать едкой щелочью при 100°. СЧА можно отделять от продуктов присоединения добавлением органич. хлоридов или углеводородов, напр. CCl_4, керосина, спирта или других р-рителей СЧА. Маточники, остающиеся после отделения продуктов присоединения и содержащие сахара, можно использовать для получения спирта или фурфурола или обработать ионообменными в-вами для выделения сахаров в очищ. виде. Примеры. Свежепродутый сульфитный щелок нейтрализуют $CaCO_3$, одновременно продувая воздух для удаления избытка SO_2, с помощью $Ca(OH)_2$ устанавливают pH 5,8; охлаждают до 20° и прибавляют хлорид цетилдиметилбензил-II до прекращения выделения осадка, после чего нагревают до т-ры выше 50°, причем частицы осадка плавятся и осаждаются в виде пластич. массы, с которой декантируют маточник; или через свежепродутую жидкость из сборника пропускают воздух для удаления избытка SO_2, с помощью едкой щелочи устанавливают pH 7,4 и обрабатывают как указано в 1-м примере; свежепродутую жидкость из сборника с pH 2,3 обрабатывают СЧА как описано. Получаемые продукты присоединения можно использовать частично или полностью взамен фенолов, напр. резорцина, в произ-ве фенольных синтетич. смол и в качестве сырья для р-ций полимеризации и конденсации.

Ю. Вендельштейн

53039 П. **Метод модификации поверхности ненасыщенного сложного эфира целлюлозы, содержащего включения. Хьюсон** (Method of modifying the survace of unsaturated cellulose ester containing bodies. Hewson William B.) [Hercules Powder Co.]. Пат. США 2705689, 5.04.55

Ненасыщ. сложные эфиры целлюлозы, содержащие 0,01—1,5 ненасыщ. ацильных групп на глюкозный остаток, для повышения их растворимости в органич. р-рителях, обрабатывают с водн. р-ром перманганата (с конц-ией от 1% до насыщ. р-ра) в течение времени, достаточного для поверхностного отложения MnO_2, и затем реагентом, растворяющим MnO_2. А. Яшунская

53040 П. **Устройство для разгрузки варочных котлов, работающих под давлением. Рихтер, Рихтер** (Utmatningsanordning vid tryckkokare. Richter J. C. F. C., Richter O. J.), [AB Kamyr.]. Швед. пат. 151284, 23.08.55

Устройство для выгрузки волокнистого материала из вертикальных цилиндрич. автоклавов, в частности из целлюлозных варочных котлов непрерывного действия включает работающие на дне котла скребки, укрепленные на вращающейся вертикальной оси, расположенной концентрично с автоклавом и проходящей через его дно; в непосредственной близости к выходному отверстию в дне автоклава, находящемуся сбоку от оси скребков, устроено горизонтальное червячное питательное устройство; к выкидному концу которого примыкает камера, снабженная шлюзовым или задерживающим устройством на выходе волокнистого материала.

М. Нагорский

53041 П. **Бумага с поверхностным покрытием и способ ее получения. Эриксон** (Sätt att framställa överdraget papper jämte sålunda framställt papper. Erickson D. R.). Швед. пат. 149055, 1.03.55

Бумагу покрывают 100 ч. наполнителя, диспергированного в растворе NaOH, содержащем 6—10 ч. оксиалкилцеллюлозы, растворимой в водн. NaOH, но нерастворимой в воде; покрытие непосредственно после этого приводят в соприкосновение с водорастворимым соединением, которое содержит с одной стороны ион, способный реагировать с Na-ионом NaOH, и давать водорастворимую натриевую соль, а с другой стороны — ион, реагирующий с гидроксилом NaOH; этим водорастворимым соединением может быть водорастворимая к-та, кислая соль, или аммонийная соль. Обработанную таким способом бумагу затем сушат.
М. Нагорский

См. также: Камедь *Acacia catechu* 51359. Компоненты древесины *Pinus excelsa* 51448. Гемицеллюлозы осин. древесины 51523. Метоксилсодержащие углеводы сосновой древесины 51524. ИК-спектры летучих жирных к-т и их медных солей 50443, 50444. Пиролиз ацетона 50758. Разделение уксусной к-ты и CH_3OH 52353. Автоокисление Δ^3 карена 50766. Превращение эйкарвона 51364. Действие тетрацетата свинца на цинеол, терпинолен 51367. Применение терпенов 52251, 52856. О консервантах древесины 51831. Исслед. целлюлоз 51458, 51462, 51469, 51474, 51518, 51525, 52137. Сложные эфиры целлюлозы 51519, 52858. Простые эфиры целлюлозы 50907, 51517. Применение 52603, лигносульфонаты 51520, 51521. Водоснабжение цел. бум. пром-сти 52103. Очистка сточных вод 52103, 52113. Приготовл. фотографич. бумаги 52614, 52618

ИСКУССТВЕННЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЛОКНА

Редактор *В. А. Деревицкая*

53042. **Реакция взаимодействия сополимеров акрилонитрила и алкенилхлорацетата с аминами. Хэм, Крейг, Ганн** (Reaction of acrylonitrue alkenyl chloroacetate copolymers with amines. Ham George E., Graig Alfred B., Gann Paul W.), Industr. and Engng Chem., 1953, **45**, № 10, 2323—2326 (англ.)

Суспензионную сополимеризацию акрилонитрила (I) с аллилхлорацетатом (II) или металлилхлорацетатом (III) проводили при соотношении вода : мономеры-2,4, в присутствии 0,1—1,0% $K_2S_2O_8$, 0,1—0,2% *трет*-додецилмеркаптана и 0,1—0,5% «Акто 450» при т-ре 75—85°. Получаемый сополимер, содержащий 2—15% II или III, легко формуется в волокно из 17—18%-ного р-ра в N,N-диметилформамиде (IV). Сополимеру I и III можно придать способность окрашиваться кислотными красителями путем обработки его р-ра в IV (перед формованием волокна) триметиламином (V) [2—3 часа при 30°]. Р-ры сополимера I и II в IV после обработки V становятся нестабильными, быстро желатинируют и из них не удается формовать волокна. Поэтому для придания этому сополимеру способности окрашиваться кислотными красителями формуют волокна из р-ра необработанного сополимера в IV и полученные волокна обрабатывают газообразным NH_3 (15 мин. при 100°) или циклогексиламином (3 мин. при 110°). Качество волокна и прокраска, как правило, получаются лучшими при формовании из р-ров, обработанных V, чем при последующей обработке волокна NH_3 или аминами. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 5454.
Л. Песин

53043. **Синтетические волокна из сополимеров на основе акрилонитрила. Сообщение IV о полиакрилонитрильных волокнах. Хуньяр, Рейхерт, Фарк** (Synthetische Fa eru aus Copolymerisaten mit überwiegendem Anteil au Acrylnitril. IV Mitteilung über Acrylfasern. Hunyar A., Reichert H., Fark H.), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 4, 145—152 (нем.; рез. русск., англ.)

Изучалась реакционноспособность отдельных компонентов в р-ции сополимеризации с $CH_2{=}CH-CN$ (I). Показано, что при сополимеризации I с винилацетатом (II), образуются сополимеры, содержащие большее кол-во I, чем в мономерной смеси. При сополимеризации I с метакрилонитрилом (III), метилметакрилатом (IV) и акриловой к-той (V) наблюдается обратная зависимость, и только при сополимеризации I с акриламидом (VI) образуется сополимер с соотношением компонентов соответствующим мономерной смеси. Для получения сополимеров заданного состава сополимеризация проводилась при постепенном добавлении более реакционноспособного компонента. Получены сополимеры I с небольшим содержанием (от 5 до 30%) второго компонента, из которых сформованы волокна и исследованы их свойства. Показано, что волокна из сополимеров I с VI и V имеют более высокую разрывную прочность и удлинение. Введение V в сополимер повышает т-ру начала усадки волокна при нагреве. Волокна, полученные из сополимеров I с II, III и IV обладают более низкой прочностью. По эластич. свойствам волокна располагаются в следующем порядке: наиболее высокие у сополимера I с III, затем у поли-I, сополимера I с II, IV, V и VI. Приводится объяснение полученных результатов. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 36106.
З. Зазулина

53044. **Влияние полидисперсности по молекулярному весу при получении синтетических волокон из полиакрилонитрила. Сообщение V о полиакрилонитрильных волокнах. Хуньяр** (Die Rolle der polymerhomologen Verteilungsbreite bei der Herstellung synthetischer Fasern aus Polyacrylnitril. V. Mitteilung über Acrylfasern. Hynyar A.), Faserforsch. und Textiltechnik, 1955, **6**, № 7, 300—309 (нем.; рез. русск., англ.); Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem. Geol. und Biol., 1955 (1956), № 6, 141—150, Diskuss. 150—153 (нем.)

Показано, что из полиакрилонитрила (I) с относит. вязкостью ($\eta_{отн}$) < 1,55 волокно формовать нельзя. При изменении $\eta_{отн}$ от 1,55 до 1,89 даже после вытягивания на 1000% не удается получить прочного волокна ($\leqslant$12,3 *км*). Оптимальное значение $\eta_{отн}$ для I 2,2—4,3, из этих полимеров получено волокно с прочностью 39,0—41,5 *км*. Дальнейшее повышение $\eta_{отн}$ (до 4,99) приводит к снижению прочности волокна до 26,7—28,7 *км*. Добавление небольшого кол-ва низкомолекулярного I ($\eta_{отн}$ 1,89) к полимеру с более высоким мол. весом ($\eta_{отн}$ 3,01) при сохранении среднего значения $\eta_{отн}$ практически не влияет на свойства волокна. При увеличении полидисперсности I смешением с еще более низкомолекулярным I ($\eta_{отн}$ 1,55 и 1,18) с еще более высокомолекулярным продуктом (4,08 и 4,97) происходит значительное снижение прочности волокна (с 31,1 *км* до 15 *км* и 2,5 *км* соответственно).
З. Зазулина

53045. **Успехи в области полимеров. Часть 2. Прядение полиакрильных волокон. Сомерс** (Polymer progress 1956 series. Part 2. Acrylic fibres and the spinning process. Somers J. A.), Man Made Texts, 1956, **32**, № 383, 49—50 (англ.)

Обсуждается применение различных органич. р-рителей и конц. водн. р-ров неорганич. солей для прядения полиакрилонитрильного волокна. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 6328.
А. Волохина

53046. **Волокно из поливинилхлорида. V. Горячая обработка волокна водой, борной кислотой и формалином. VI. Обработка волокна термостойкими смолами. VII. Скорость прядения и горячая вытяжка. Йоси-**

кава (ポリ塩化ビニール纖維の製造. 第5報. 纖維の熱水及び硼酸水, ホルマリン熱處理について. 第6報. 纖維の熱硬化性樹脂處理について. 第7報. 紡系及びカ熱延伸の速度について. 吉岡民雄), 纖維學會誌, Сэнъи гаккайси, J. Soc. Text. and Cellulose Ind., Japan, 1955, **11**, № 8, 449—459; № 9, 537—541 (японск.; рез. англ.)

V. Изучалось изменение номера, разрывной прочности, удлинения и усадки волокна при обработке водой, 10%-ной борной к-той и 35,7%-ным р-ром нейтр. формалина при 60—100° в течение 20—390 мин. Номер, разрывная прочность и отношение прочности в мокром состоянии к прочности в сухом состоянии не изменились после обработки; удлинение понизилось до ~20% и отношение величин удлинений в мокром и сухом состоянии увеличилось почти до 100%. Форма кривых усадки в зависимости от т-ры изменяется по сравнению с кривыми исходного волокна.

VI. Изучалось влияние обработки 5 — 10%-ным р-ром мочевиноформальдегидных и меламиноформальдегидных смол на разрывную прочность, удлинение и усадки при нагреве волокна. При погружении в р-р смолы и последующем прогреве при 130° в течение 30 мин. номер уменьшается, удельная прочность увеличивается; удлинение уменьшается, но смола из обработанного таким образом волокна удаляется в результате 30-минутной замочки, и уменьшение усадки при нагреве невелико. Смолы более прочно связаны с волокном, если их добавляют в коагуляционные ванны. Соответственно, и уменьшение усадки при нагреве такого волокна больше.

VII. С целью уточнения условий произ-ва поливинилхлоридного волокна изучалось влияние скоростей прядения, способов горячего вытягивания и других факторов при прядении волокна из р-ра поливинилхлорида в тетрагидрофуране в коагуляционную водн. ванну с высокой вытяжкой. Скорость прядения составляла 80 *м/мин* при длине пути нити в ванне 72 *см*. Максим. степень горячего вытягивания при одноступенчатой вытяжке составляла ~28% при 80°. При двухступенчатой вытяжке важное значение имеет степень вытягивания в каждой стадии. Наилучшими условиями для получения волокна являются: скорость прядения — 20 *м/мин*, т-ра при первой вытяжке 60—70°, при второй 80—90°, степень вытягивания на первой стадии — 200%, на второй — 200%, общая вытяжка — 400%. IV см. РЖХим, 1956, 11395. А. Роговина

53047. **Новый способ получения вискозных растворов. Могилевский Е. М., Алехин Н. Я., Лаврушин Ф. И., Хургина Р. А., Лотарев Б. М., Гинзберг М. А., Серков А. Т., Пакшвер А. Б.,** Научн.-исслед. тр. Всес. н.-и. ин-т искусств. волокна, 1955, вып. 2, 43—71

См. РЖХим, 1956, 79784

53048. **Теория созревания вискозы. Вронский** (Theory of viscose ripening. Wronski Mieczysław), J. Polymer Sci., 1956, **19**, № 91, 212—213 (англ.)

Рассматриваются частные случаи решения общего ур-ния созревания вискозы: $-dx/dt = k_2X - k_1\mu\theta$, где X, μ и θ — конц-ии ксантогената целлюлозы, CS_2 и NaOH соответственно. Получено ассимптотич. выражение при $\mu = 0$, которое согласуется с выводами других авторов (Kagaewa Ikumi, Kobayashi Haruo, J. Polymer. Sci., 1951, 7, 421) В. Кушнер

53049. **Обработка пластичных пленок с целью их применения в качестве упаковочных материалов. Сиссон** (Modification of plastic films for specific packaging needs. Sisson James B.), Tappi 1954, **37**, № 10, 170A — 172A (англ.)

53050. **Синтетические волокна. Травничек** (Chemická vlákna. Trávniček Zdeněk), Textil, 1956, **11**, № 3, 67—68; № 4, 101—102; № 5, 132—133 (чешск.)

Обзор свойств полиамидных, полиэфирных и полиакрилонитрильных волокон и методов их переработки. Л. Песин

53051. **Изучение вытягивания вискозного волокна. I. Вытяжка и ориентация модельных волокон. II. Исследование ориентации вытянутой модельной нити. Синохара, Тандзава** (ビスコースレーヨンの延伸に關する研究. 第1報. モデルフイラメントの延伸とその配向性. 第2報. モデルフイラメントの延伸による配向性の解析. 篠原康夫, 丹 宏), 高分子化學, Кобунси кагаку, Chem. High Polym., 1956, **13**, № 139, 477—483; 519—525 (японск.; рез. англ.)

I. Изотропные вискозные нити вытягивались на различных стадиях процесса формования: в скоагулированном, регенерированном и в полностью сформованном сухом состоянии и определялась величина деформации и степень ориентации волокна. Соотношение между величиной ориентации и степенью вытягивания, наблюдающееся в сухом состоянии, зависит от степени вытягивания (степени набухания) нити и не зависит от других условий вытяжки (титр волокна, скорость вытягивания, время фиксации, т-ра вытягивания и сушки). Чем выше степень набухания нити при вытягивании, тем больше степень ориентации в сухом состоянии.

II. Выведено ур-ние, описывающее зависимость степени ориентации от величины вытяжки и степени набухания волокна при вытягивании. При выводе ур-ния исходили из предположения о сетчатой структуре вискозного волокна. С помощью выведенного ур-ния проанализированы полученные эксперим. данные. А. Роговина

53052. **Определение истинной усадки волокон. Бруншвейлер** (Die Prüfung der Schrumpfechtheit. Brunnschweiler E.), SVF Fachorgan Textilveredlung, 1955, **10**, № 9, 515—518 (нем.)

53053. **Микрохимическое определение структурной неоднородности волокна перлон. Де-Риц, Хауптман, Шуллер** (Mikrotest zur Erkennung verstreckungsabhängiger, radial differenzierter Strukturbereiche bei Perlonseide. De Riz O., Hauptmann B., Schuller E.), Faserforschung und Textiltechnik, 1955, **6**, № 3, 123—129; Milliand Textilber, 1955, **36**, № 7, 680—685 (нем.; рез. русск., англ.)

При исследовании микросрезов невытянутого и вытянутого шелка перлон видно постепенное отделение поверхностного ориентационного слоя от средних слоев волокна. Поверхностный слой тем отчетливее отделяется от внутренних слоев, чем сильнее вытянуто волокно. Особенно отчетливо видны различия при прокрашивании микросреза под микроскопом хлор-цинк-йодным реактивом при 80° в течение 10 мин. Йод прокрашивает главным образом поверхностный слой, тогда как сердцевина остается непрокрашенной. По мере вытягивания волокна поверхностный слой прокрашивается все глубже и йод перемещается из центра волокна к его наружному (ориентационному) слою. Толщина поверхностного слоя также возрастает по мере вытягивания волокна и достигает максим. величины при степени вытягивания 4,5. Набухание волокна возрастает при вытягивании, а площадь поверхностного слоя сперва уменьшается, достигает миним. значения при степени вытяжки 2,5 и вновь возрастает при дальнейшем вытягивании. При кратности вытяжки > 2,5 йодом прокрашиваются главным образом внутренние слои волокна, а при кратности вытяжки > 2,5 — поверхностные слои. Предложенный метод изучения микросрезов может применяться в производственных условиях для определения недотянутых и перетянутых мест в шелке перлон. А. Пакивер

53054. Определение равномерности химических волокон. Буркхарт (Die Gleichmäßigkeitsprüfung von Chemiefasern. Burkhart W.), Reyon, Zellwolle und and. Chemiefasern, 1955, № 4, 238, 240—241 (нем.)

Описано устройство прибора (Устер, модель С) для определения равномерности нитей бесконечной длины и методика работы на нем. А. Роговина

53055. Влияние свойств искусственного вискозного шелка на полосатость тканей. Натансон И. А., Текстильн. пром-сть, 1957, № 1, 45—46

Имеется три основных причины полосатости, или разнооттеночности материалов из искусств. волокон: различие оптич. свойств отдельных участков нити, обусловленное колебанием в строении поверхности волокна, формы поперечного среза, направления и величины крутки, числа элементарных волокон, колебаний по номеру. Такая неравномерность у вискозного шелка обнаруживается даже на коротких участках нити одной паковки, как следствие несовершенства процессов прядения, промывки и сушки на бобинах, перемотки на бобинажных машинах. Вторым источником полосатости являются различные оттенки идущего в крашение сырья, обусловленные наличием местных пятен, неравномерным распределением замасливающих в-в, дефектами десульфурации и отбелки. Такую разнооттеночность, сильно сказывающуюся на светлых тонах, особенно — голубых, иногда удается устранить предварительным отбеливанием волокна. Третьей причиной наиболее сильной разнооттеночности, вызванной неравномерным распределением красителя по волокну, являются различия в физ.-хим. структуре волокон. Для устранения полосатости необходимо в первую очередь улучшение свойств искусств. волокон. Р. Нейман

53056 К. Химия и технология полиамидных волокон. Кларе Г. Перев. с нем. М., Гизлегпром, 1956, 247 стр., илл., 9 р. 85 к.

53057 К. Переработка искусственных волокон. Кориковский П. К. Перев. с англ. М., Гизлегпром, 1956, 263 стр., илл., 10 р. 20 к.

53058 П. Способ получения извитых волокон. Абернити (Method of making crinkled fibers. Abernethy Nelson W.) [Dow Chemical Co.]. Канад. пат. 515709, 16.08.55

Тонкие волокна из расплава кристаллич. полимера или сополимера винилиденхлорида прядут сверху вниз в атмосфере воздуха, причем со всех сторон каждого волокна на него направляют в пределах ~ 25—250 *мм* от отверстия фильера множество струй инертного к волокну газа, напр. воздуха, с т-рой ~ 20° таким образом, чтобы горячие волокна не слипались (струи, в частности, могут быть направлены на волокно снизу вверх и собираться в конус с вершиной ~ 25—250 *мм* ниже отверстия фильеры), после чего волокна переохлаждают и вытягивают и, в результате, получают волокно с натуральными извитками. Приведена технологич. схема. Я. Кантор

53059 П. Способ получения прядильных растворов из акрилонитрила и его сополимеров. Пирот (Verfahren zur Herstellung von Spinnlösungen aus Polyacrylsäurenitril bzw. seinen Mischpolymerisaten. Pirot Ernst) [Vereinigte Glanzstoff-Fabriken Akt.-Ges]. Пат. ФРГ 948079, 30.08.56

В случае применения для прядильных р-ров полиакрилонитрила одного р-рителя — диметилформамида — часто образуются нити с неудовлетворительной структурой, хорошие нити получаются из прядильных р-ров, приготовленных с применением смеси р-рителей состоящей из диметилформамида и ацеталей. Последние добавляют в кол-ве 5—15%, предпочтительно 8—12%. Из таких смесей р-рителей коагуляция идет медленнее, улучшается процесс вытяжки волокна, что положительно отражается на его свойствах. Напр., 20 *кг* полиакрилонитрила диспергируют при 15—20° в смеси р-рителей, состоящей из 72 *кг* диметилформамида и 8 *кг* дипропилформаля, и одновременно обезвоздушивают. Дисперсию постепенно нагревают и при т-ре ~ 110—120° образуется хорошо прядомый р-р, который можно перерабатать как по сухому, так и по мокрому способу прядения. В случае сухого способа прядения прядильный р-р прядется обычным образом при 180° через прядильную шахту длиной в 4 *м*. Получаемые нити очень хорошо поддаются вытягиванию примерно до 11-кратной величины. При мокром способе прядения прядильный р-р непосредственно после нагревания до 120° формуется в холодной воде, нить можно принимать со скоростью 150—400 *м/мин* при одновременном предварительном вытягивании. Полученные нити обладают хорошим блеском в противоположность спряденным из р-ра в чистом диметилформамиде. Этот блеск указывает на хорошую ориентацию волокна. Наконец, нити без труда вытягиваются до 5—8-кратной величины. Величина конечной втяжки зависит от предварительной вытяжки. Р. Нейман

53060 П. Способ получения волокон и нитей из поливинилового спирта. Томонари, Номура, Осуги, Танабе (Verfahren zur Herstellung von künstlichen Gebilden, wie Fäden oder Fasern, aus Polyvinylalkohol. Tomonari Tsukumo, Nomura Shigeki, Osugi Tetsuro, Tanabe Kenichi) [Kurashiki Rayon Co. Ltd]. Пат. ФРГ 932626, 5.09.55

Высушенное волокно нагревают в атмосфере насыщ. или перегретого пара органич. жидкостей таких как спирты (напр., CH_3OH или C_2H_5OH), вода или любые их смеси, затем обрабатывают в р-ре, содержащем альдегиды, напр. CH_2O, или глиоксаль, и катализатор, напр. H_2SO_4, для образования ацеталей. При горячей обработке к пару можно примешивать газы: воздух, CO_2, N_2, H_2, а также пары органич. к-т, аминов и амидов. Такие обработки существенно улучшают устойчивость волокна к воде и нагреву. Результат зависит от т-ры и продолжительности обработки. Если ацетилировано 25—75% гидроксильных групп поливинилового спирта, т-ра размягчения значительно повышается, и волокна не изменяются при кипячении в воде. Напр., волокна из поливинилового спирта, полученные по мокрому или сухому способам прядения после сушки или после промывки в ледяной воде, или спирте, или без сушки, нагревают в течение одного часа при 120° в атмосфере насыщ. пара этанола и обрабатывают для образования ацетали один час при 60° в водн. р-ре, содержащем 22% H_2SO_4, Na_2SO_4 и 3% CH_2O; затем промывают водой и высушивают горячим воздухом. После этого волокна приобретают отличную прочность к воде и нагреванию. Р. Нейман

53061 П. Получение полиамидного штапельного волокна. Хереле, Еле, Кунц, Мёллер, Шлак (Production of staple fibres from polyamides. Herele Ludwig, Jehle Kurt, Kunz Karl, Möller Paul, Schlack Paul) [Bobingen A.-G. fur Textil-Faser]. Пат. США 2733122, 31.11.56

Волокно (В) получается методом непрерывной полимеризации, прядения и отделки на одном агрегате. Из капролактама по методу непрерывной полимеризации получается прядильный расплав, который непрерывно формуется в пучок В с общим титром 200 000 де-

нье и элементарным титром 16 денье. Полученные В, содержащие ~10% мономера, вытягиваются между двумя роликами в 4 раза, после чего элементарный титр В составляет 4 денье, и далее направляются с уменьшенной на 6% скоростью через следующие ролики, вращающиеся с окружной скоростью 40 *м/мин*, в промывную ванну. В этой ванне жгут находится в течение 80 сек. и освобождается от прядильной препарации и водорастворимых примесей в полимере до ~ 1,5%. После этого жгут направляется через ролики в следующую барку, где обрабатывается при 35° препарационным составом, придающим В мягкость. После обработки В должно содержать 0,5% препарационного в-ва и сушится на горячих поверхностях, нагретых паром до 115°. Сушка продолжается 60 сек. до влажности 3%. После сушки В подвергаются механич. обработке для придания извитости, причем применяются рифленые ролики, нагретые до 125°. Жгут извитых волокон направляется без натяжения в резальную машину и разрезается на отрезки в 100 *мм*, которые отводятся пневматически на упаковку. Время сушки В можно снизить до 25 сек.; при этом влажность В составляет 5,5%. Приведены схемы процесса и отдельных деталей аппарата. А. Пакшвер

53062 П. Способ непрерывной отделки искусственного шелка. Клайн, Фрайер, Хелм, Мак-Деллан, Бергман (Verfahren zur Nachbehandlung von in einem fortlaufenden Arbeitsgang erzeugten künstlichen Fäden, insbesondere Kunstseidefäden. Kline Hayden Benjamin, Fryer Louis Samuel, Helm Emerson Benette, McLellan Kenneth Murray, Bergmann Richard Frederick) [Courtaulds Ltd]. Пат. ФРГ 947506, 16.08.56

Обычно при непрерывном прядении и отделке искусств. шелка на роликах или парных цилиндрах получаются нити с сильной усадкой при вторичном увлажнении. Это объясняется, главным образом, быстрой (1—2 мин.) сушкой нитей под натяжением. Для получения безусадочного шелка предлагается нити на роликах подвергать вторичному (после сушки) увлажнению без натяжения. Благодаря высокой т-ре нить при этом успевает релаксировать и получается безусадочной. В примере описывается отделка вискозного шелка 150/40 денье на рифленых роликах, со скоростью 68 *м/мин*. После 1-го ролика нить поступает на 2-й ролик в свежесформованном гелеобразном состоянии с влажностью 400%. На 3-й ролик после промывки нить поступает при ~ 20°. Поверхность 3-го ролика нагрета до 115° и нить на этом ролике быстро нагревается до 90°, сушится и фиксируется. После нескольких витков на этом ролике нить усаживается благодаря конусности ролика. 3-й ролик имеет 38 *мм* цилиндрич. длины и 127 *мм* конич. поверхности. На конич. части ролика диаметр уменьшается до 124,5 *мм*. На этом же ролике на последних 6,4 *мм* его длины нить увлажняется водн. р-рами с подачей жидкости 30 *мл/мин*. При этом нить увлажняется до 200% и удлиняется. Поэтому 4-й ролик цилиндрич. имеет в начальной части увеличенный диаметр (127 *мм*). Увеличение диаметра на 2,5 *мм* соответствует увеличению длины нити при увлажнении, и нить поступает на 4-й ролик без провисания или натяжения. 4-й ролик сделан из эбонита и не обогревается. После выхода с 4-го ролика нить равномерно увлажнена до 200% и поступает на 5-й ролик на вторичную сушку при т-ре ⩽ 100°. Нить обычно нагревается до 78°. Первые 38 *мм* 5-го ролика строго цилиндрические, следующие 89 *мм* длины ролика конические, а последние 38 *мм* вновь строго цилиндрические. При усадке на 5-м ролике нить приобретает полную безусадочность. А Пакшвер

53063 П. Непрерывная отделка нитей жидкостями (Perfectionnements au traitement des fils par des liquides) [Courtaulds Ltd]. Франц. пат. 1108932, 19.01.56

Нить направляется по спиралям через ряд роликов, расположенных парами и наклоненных друг к другу под заданным углом, и орошается последовательно различными жидкостями. В конце одного из роликов установлены отжимные планки (ракли) для отвода жидкости, которые направляют жидкость навстречу нити. Напр., выпрядают вискозный шелк с титром 60 денье/16 волоконец, фильера с отверстиями 0,1 *мм* из обычной вискозы (8% целлюлозы и 6% NaOH) с зрелостью по NaCl 6,0 в ванну, содержащую 9% H_2SO_4, 20% Na_2SO_4 и 3% $ZnSO_4$. После выхода из осадительной ванны нить направляется на пару цилиндрич. роликов, наклоненных друг к другу. Длина роликов 85 *см*; ролики разделены на две зоны, около 50 *см* и 30 *см* длины, отделенные между собой утолщением 5 *мм* длиной. Диаметр роликов в первой зоне равняется 16,5 *см* и во второй зоне 17,5 *см*. Окружная скорость роликов во второй зоне достигает 150 *м/мин*. Расстояние между двумя роликами в паре равняется 25 *см*. Нижний ролик наклонен к горизонтали и к месту поступления нити на ролик на 2°. Верхний ролик расположен горизонтально. Первую половину роликов нить проходит без дополнительной обработки жидкостями. На этом участке завершается регенерация нити. Вторая зона роликов служит для отделки и ракля, установленная вблизи поверхности нижнего ролика, отжимает избыток жидкости, направляя ее обратно навстречу нити. На нижний ролик подается 200 *мл/мин* воды при 60°. Благодаря наличию ракли и встречному движению воды по отношению к нити промывка происходит полностью и после одной пары роликов нить направляется на сушильный барабан и далее на колпачное веретено для крутки. А. Пакшвер

53064 П. Способ формования изделий из фенилтиоуретана целлюлозы. Аллевелт (Shaped articles of cellulose phenyl — thiourethane and method of producing them. Allewelt Arthur L.) [American Viscose Corp.]. Пат. США 2728630, 27.12.55

Патентуется способ получения извитых волокон из фенилтиоуретана целлюлозы (I) с удлинением в сухом состоянии ⩾ 15% и прочностью в сухом состоянии ⩾ 1,5 *г/денье*, в мокром ⩾ 0,75 *г/денье*. Разб. щел. р-р I, в котором фенилтиоуретановые группы распределены равномерно, по 1 группе на 2 или на 5 глюкозных остатка, прядется в водн. коагуляционную ванну при т-ре 25—75°, при конц-ии сульфатиона 7—11% и фосфатиона 11,7—18%. pH ванны 3,2—6,2, значение числа дегидрирования 215—265. Спряденные волокна вытягивают, промывают и сушат. С. Савина

53065 П. Аппарат для измельчения щелочной целлюлозы. Уэйгем, Смит, Джонсон (Shredding machine with expansion chamber. Weigham William Reginald, Smith John O., Johnson George M.) [Courtaulds Ltd]. Пат. США 2717742, 13.09.55

Приводится описание горизонтального барабана (Б) для измельчения щел. целлюлозы. Б медленно вращается вокруг своей оси и имеет на внутренних поверхностях приспособления для измельчения. Внутри Б вращается шнек, перемешающий щел. целлюлозу к выходному отверстию Б. Щел. целлюлоза измельчается в кольцевом пространстве между стенками Б и шнеком и поступает в расширенное пространство в днище Б. Приведена схема Б. А. Пакшвер

53066 П. Обработка найлоновых нитей, корда и подобных изделий. Иллингуэрт, Дейч (Treatment of nylon thread, cord and like materials. Illingworth James W., Deutsch Ge-

orge S.) [Dunlop Tire and Rubber Goods Co.]. Канад. пат. 523961, 17.04.56

Патентуется способ снижения удлинения найлонового волокна или корда (< 20%), заключающийся в пропитке волокна растворимой термореактивной смолой (напр., спирт. р-ром фенолформальдегидной или резорциноформальдегидной смолой), вытяжке этого волокна при нагрузке, составляющей 50% разрывной нагрузки, и переводе смолы в нерастворимую форму путем нагревания в процессе вытяжки с последующей релаксацией до полного прекращения усадки.

С. Савина

53067 П. Антистатические замасливатели для искусственного шелка. Худ (Anti-static rayon oils. Hood John Marshall) [American Cyanamid Co.]. Пат. ФРГ 2738324, 13.03.56

Для снижения электростатич. зарядов при текстильной переработке вискозного или ацетатного шелка вводят в замасливающие составы 7,5—15% от веса замасливающего состава додецилтолуолсульфонатов. Напр., обрабатывают искусств. шелк замасливающим составом, содержащим 7,5% додецилтолуолсульфоната Na, 7,5% аммониевой соли дидецилсульфоэфира янтарной к-ты и 85% легкого минер. масла. После замасливания волокна становятся мягче и не прилипают к деталям текстильных машин.

А. Пакшвер

53068 П. Аппарат для прядения из расплава. Липском, Спикман (Melt spinnung apparatus. Lipscomb Robert, Speakman Raymond Holden) [Imperial Chemical industries Ltd]. Пат. США 2740986, 10.04.56

Аппарат для непрерывного сплавления полимера и подачи расплава для прядения состоит из герметически закрытого сосуда с коническим днищем, в нижней части которого имеется отверстие для отвода расплава к фильере. Через сосуд проходит два вертикальных стержня, которые производят колебательные движения в продольном направлении и периодически открывают и закрывают доступ расплава к насосику. В аппарат непрерывно подается твердый полимер, который под давлением прижимается к обогреваемой плите, имеющей мелкие отверстия. На плите поддерживается постоянная и достаточно высокая т-ра; струйки расплава через отверстия в плите непрерывно и под давлением направляются к прядильному насосику и далее в фильеру. Диаметр плиты равняется 75 *мм*, диаметр отдельных отверстий в плите 2,4—3 *мм*, диаметр отверстий в поршнях 19 *мм*, длина хода поршня 38 *мм*, давление пружин ~ 25 *кг/см*^{2}, давление N_2 в системе 0,7—1,5 *ати*, скорость вращения эксцентрикового механизма 200 об/мин. Повышая т-ру нагрева плиты, можно увеличить производительность плавильного аппарата. Так напр., при нагревании плиты до 315°, т-ры расплава 300°, общий титр выпрядаемого пучка нитей 140 денье и производительность плавильного аппарата 1,8 *кг/час*. При повышении т-ры плиты до 320° т-ра расплава увеличивается до 316°, и подача до 3,6 *кг/час* при том же титре жгута. Благодаря периодич. подаче расплавленной массы и быстроте нагрева и выпуска массы в фильеру, ее т-ра может быть поднята до 300° и выше без термодеструкции, что позволяет значительно увеличить производительность плавильного аппарата (обычно производительность плавильного аппарата не превышает 0,9 *кг/час*). Новый плавильный аппарат позволяет выпрядать 0,7—7 *кг* нити в час. Приведены рисунки и подробное описание деталей плавильного аппарата и кривая подачи расплава стержнями.

А. Пакшвер

53069 П. Аппарат для прядения волокон из расплава (Production of artilicial fibres) [British Celanese, Ltd]. Англ. пат. 719853, 8.12.54

Для прядения различных полимеров из расплава предлагается аппарат, состоящий из бункера, подающего приспособления и электрически обогреваемой пластины, имеющей отверстия для выпрядания тонких волокон. Волокна непрерывно оттягиваются от отверстий пластины и в таком же кол-ве через бункер непрерывно подается твердый полимер. Для прядения из расплава пригодны различные волокнообразующие полимеры в порошкообразной форме (тонина помола — 0,62 *мм*), напр. сложные эфиры целлюлозы (ацетаты, пропионаты, ацетопропионаты или ацетобутираты целлюлозы), простые эфиры целлюлозы (этил и бензилцеллюлоза), синтетич. полимеры, напр. полиэтилен, полистирол, полигексаметиленгептаметиленмочевина, 4,4-полиуретаны или смеси полимеров. 50% ацетилцеллюлозы и 50% полигексаметиленадипамида, 90% ацетилцеллюлозы и 10% пропионата целлюлозы. Полимер подается и прижимается к нагретой плите с помощью стержня или лопастями вентиляционного типа. Пластина обогревается с помощью двух стержней, к которым подводится ток небольшого напряжения. Приведено подробное описание аппарата и 2 рисунка.

А. Пакшвер

См. также: Мол. структура полимерных волокон 51474—51476. Алкидные смолы 52896, 52899. Фильтрование вискозы 53524. История 50298

ЖИРЫ И МАСЛА. ВОСКИ. МЫЛА. МОЮЩИЕ СРЕДСТВА. ФЛОТОРЕАГЕНТЫ

Редактор *А. А. Зиновьев*

53070. Из опыта работы маслодобывающей промышленности Китайской Народной Республики. **Белобородов В. В.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 7, 33—35

Краткое описание отдельных достижений маслодобывающей пром-сти КНР: схемы и режимы шелушения хлопковых семян и отделения оболочки от ядра, охлаждения зееров шнековых прессов СД при помощи масла, переработки хлопковых семян по схеме форчан—шнекпресс, работы горизонтального ротационного экстрактора, предварительного дистиллятора мисцеллы с использованием перегрева и мгновенного расширения и системы рекуперации р-рителя из воздуха при помощи масла.

В. Белобородов

53071. Соотношения между естественными синтетическими жирами и жирными кислотами. **Андерс** (I rapporti intercorrenti tra grassi ed acidi grassi naturali e sintetici. Anders Heinz), Ind. vernice, 1955, **9**, № 8, 207—210 (итал.)

Обзор в области химии жиров и жирных к-т. Некоторые соображения, относящиеся к вопросам синтеза их.

Л. Фрейдкин

53072. Условия хранения и причины порчи высокомасличных семян подсолнечника. **Плюшкина Е. З.**, Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 8, 3—6

Поступающие на з-д семена высокомасличного подсолнечника различаются между собой по степени зрелости, следовательно, по содержанию масла, колич. и качеств. составу их гидрофильных в-в. Кроме того, вода в семенах имеет различные виды связей с их гидрофильной частью. Поэтому влажность свежеубранных отдельных семян подсолнечника колеблется в широких пределах. После тепловой обработки в производственных сушилках семена сохраняют разнокачественность по видам связей с гидрофильными в-вами и, следовательно, отдельные семена обладают различной жизнедеятельностью. Поэтому повышенная т-ра

семян, поступающих в склады после сушилок, приводит к усилению жизнедеятельности отдельных влажных семян, которые становятся очагами самосогревания. При равновесной влажности семян разнокачественность отдельных семян по их колич. и качеств. составу сохраняется, но она уже не может влиять на поведение семян при хранении, так как при равновесной влажности семена обладают одинаковой жизнедеятельностью. Отсюда, для сохранения семян высокомасличного подсолнечника необходимо убранные семена (при влажности ≥ 13%) подвергнуть сушке для быстрого удаления влаги и снижения их жизнедеятельности, а затем подвергнуть их активному вентилированию для приведения к равновесной влажности. После этого семена могут длительное время храниться без порчи. Рекомендуется взять под контроль также методы уборки и способы хранения семян в послеубороч ный период на токах и заготпунктах для предотвращения их порчи до поступления на маслозаводы. Необходимость активного вентилирования может быть распространена и на семена других масличных культур.

Г. Фрид

53073. Зависимость химического состава кедрового масла от местопроизрастания кедра. Сай-Моисеева Е. Г., Изв. Иркут. с.-х. ин-та, 1954, (1955), вып. 6, 153—163

С целью выяснения причин резких колебаний физ.-хим. показателей масла (М) кедровых орехов и возможности объяснить эти колебания с точки зрения теории климатич. изменчивости растений проанализировано М из разных районов Зап. Сибири (данные приведены в таблицах). Найдено, что М в зависимости от места произрастания кедра имеет различный хим. состав, что находится в соответствии с теорией климатич. изменчивости растений. В зависимости от величины йодного числа (ЙЧ) М может быть использовано в различных целях — М с низким ЙЧ является хорошим пищевым продуктом, М с высоким ЙЧ пригодно для технич. целей.

Н. Любощиц

53074. Изучение масла из семян дерева *Zanthexylum badrunga*. Миаруддин (Studies on bazna oil. Miaruddin Md.), Pakistan J. Scient. Res., 1955, **7**, № 2, 56—57 (англ.)

Масло (М) из семян *Zanthexylum badrunga* сем. Rutanceae может применяться как пищевое, так и для технич. целей. М имеет светло-желтый — золотисто-желтый цвет, приятный запах, $n^{40}D$ 1,4609—1,4621, $d_{15.5}$ 0,919—0,920, кислотность (по олеиновой к-те) сразу после экстракции 4,1—4,6, в течение 3-х месяцев после получения ≥ 8,4, неомыляемых 1,4—1,7%, число омыления 191,2—192,2, йодное число 77,85—80,26, расчетное содержание глицерина 9,5—10,0%, т. заст. 3—9°. М легко растворимо в эфире, хлороформе петр. эфире. М относится к классу невысыхающих масел. После очистки может применяться вместо оливкового масла как пищевое масло.

И. Рожков

53075. Состав индийского тунгового масла. Чакрабарти, Чакрабарти (The composition of Indian tung oils. Chakrabarty S. R., Chakrabarty M. M.), Sci. and Culture, 1955, **21**, № 6, 326—327 (англ.)

Исследован состав масла, полученного из очищ. ядер *Aleurites fordi* Hemsl. и *A. montana* Wils. экстракцией петр. эфиром. Вес 100 шт. семян 150 *г* и 350 *г*, содержание ядер в семенах 55,8 и 58%. выход масла 40 и 37% от веса ядер, число омыления 294,1 и 295,9; йодное число (Вийс, 0,5 часа) 151,3 и 152,5; $n^{40}D$ 1,5100 и 1,5100; свободных к-т (считая на олеиновую) 0,47 и 0,44%; неомыляемых 0,8 и 1,0% для *A. montana* и *A. fordi*, соответственно. Состав жирных к-т масла (в %): элеостеариновая 64,6 и 64,8; линолевая 10,7 и 11,7; олеиновая 18,2 и 18,4, насыщ. к-ты 6,5 и 5,1 для *A. montana* и *A. fordi* соответственно. Подтверждено, что время желатинизации может служить критерием качества тунгового масла.

Н. Любощиц

53076. Изучение растительных масел и жиров. II, III. Касимото (植物油脂の研究.第 2 報,第 3 報. 樫本竹治), 日本化學雜誌, Нихон кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sec., 1954, **75**, № 11, 1110—1115; 1955, **76**, № 6, 624—627 (японск.)

Изучался состав и физ.-хим. показатели следующих растительных масел: *Rhodotypos scandens* Makino; *Albizia julibrissen* Durazz; *Robinia pseudo* Acacia L; *Astragalus sinicus* L.; *Vistaria floribanda* DC; *Sofora japonica* L.; *Allium fistulosu*; *Tetrago nia expansa* Murr; *Spinacia oleracla* L.; *Beta vulgaris* L. var. Cicla L.; *Datura tatura* L.; *Sciadopitus verticillata* Sub. et Zucc.; *Xanthoxylum piperitum* DC, *Actinidia polydama* Mig.; *Plantago major* L. var. asiatica Decne.

Н. Соловьева

53077. Кинетика изменения диэлектрической проницаемости при дегидратации касторового масла и термополимеризации глицеридов октадекадиен-9,11-кислоты 1. Копейковский В. М., Тр. Краснодарск. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 13, 87—95

Изучено изменение диэлектрич. проницаемости и других констант касторового масла в процессах дегидратации и последующей термополимеризации. Уменьшение диэлектрич. проницаемости в обоих указанных процессах отражает отщепление элементов воды. Уменьшение диэлектрич. проницаемости при термополимеризации сопровождается уменьшением йодного числа и возрастанием уд. веса, вязкости и коэф. преломления. При исследовании процесса дегидратации касторового масла, вместо определения ацетильного числа, рекомендуется измерение диэлектрич. проницаемости.

В. Белобородов

53078. Содержание меди и железа в соевом и рапсовом маслах. Тояма, Маэда, Хаяси (ダイズ油およびナタネ油の銅および鉄含量について. 外山修之, 前田雄男, 林美樹), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists'Soc., Japan. 1955, **4**, № 5, 255—256 (японск.)

53079. Физические и химические константы пищевых (растительных) масел и жиров. Ласерда (Constantes fisicas e quimicas de oleos e gorduras comestiveis. Lacerda Alberto), Rev. Soc. brasileira quim., 1953, **20**, № 1—2, 29—30 (порт.)

53080. Родановое число и анализ жиров. Лю Шу-кай (硫氰值與油脂成分分析. 劉樹楷), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1955, № 1, 21 — 22, 23 (кит.)

53081. Коэффициент Белье или Адлера для масла земляного ореха. Леклерк, Фагар (Indice Bellier ou Adler de l'huile d'archide. Leclercq Léon, Fagard Joseph), J. pharmac. Belgique, 1954, **9**, № 9—10, 325—330 (франц.; рез. гол.)

53082. Получение новых продуктов из хлопкового масла и осадков. Голдблатт (Developing new products from lottonseed oil und Foots. Goldblatt L. A.), Cotton Gin and Oil Mill, 1955, **56**, № 15, 34—36, 38 (англ.)

В числе новых продуктов, получаемых из жиров, указаны ацетоглицериды, димеры линолевой к-ты, эпоксидированные масла и жирные к-ты, производные жирн. к-т по карбоксильной группе (соли, амиды, нитрилы, амины и др.). Указано на практич. значение изомеризации непредельных жирных к-т, особенно в положение двойных связей (10,11) и (6,7), так как после озонирования и разрыва углеродной цепи по местам этих связей возникают важные в произ-ве найлона к-ты — себациновая и адициновая. Сообщено, что госсипол, находящийся в хлопковых соапстоках,

может быть полностью разрушен нагреванием их при 200—220° в течение 1—2 мин. и тогда хлопковый соапсток может быть полноценным сырьем для указанных выше произ-в. А. Зиновьев

53083. Увеличение выхода смальца путем правильной выжимки шкварок. Гжегожевич (Zwiększenie wydajności smalcu przez prawidłowe wyciskanie skwarek. Grzegorzewicz Jozef), Gospod. miesna, 1954, **6**, № 11, 336—338 (польск.)

53084. Интенсификация извлечения жира из кости. Матрозова С., Сафонов С., Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 34—35

Описан способ дополнительного извлечения жира из вареной кости и паренки посредством центрифугирования. Показано, что этот метод эффективнее метода промывки кости в моечном аппарате. В. Белобородов

53085. Непрерывно-поточная линия для извлечения жира «Ленинград». Лапшин А., Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 22—24

Описана установка для извлечения жира путем разрушения жировых клеток при истечении жиросырья под значительным давлением через слой соединительной ткани. В. Белобородов

53086. Некоторые малоизвестные жиры водных животных. Тояма, Такаи (よく知られていない數種の水產動物油について. 外山修之, 高井英子), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists Soc. Japan, 1954, **3**, № 6, 268—269 (японск.)

Приведены, соответственно, наименование масла, d_4^{20}; $n^{20}D$; кислотное число; число омыления; йодное число (ЙЧ) (по Вийсу): % неомыляемых; число нейтр-ции жирных к-т; ЙЧ жирных к-т; % твердых к-т в жирных к-тах; не растворимых в эфире полибромидов жирных к-т; и другие характеристики (в скобках). Масло *Grampus orea*, 0,9135; 1,4701; 1,04; 186,5; 112,3; 7,54; —; —; —; 21,77 (число Рейхерта-Мейселя 6,72; в масле найдены изовалериановая к-та; цетиловый и олеиловый спирты). Китовая ворвань из *Balaena glacialis*, 0,9196; 1/4760; 2,64; 186,6; 132,2; 0,46; —; —; 30,00. (содержание Br в полибромидах 70,02%). Основной жир взрослого *Mugil cephalus* (выход 1,2%); 0,9306; 1,4803; 1,50; 197,8; 159,0, 072; —; —; 18,30; —; (ЙЧ твердых жирных к-т 34). Жир внутренностей молодых *M. cephalus* (выход 3,3%); 0,9361; 1,4817; 28,4; 195,6; 151,7; 4,43; 212,3; 153,3; —; —; Основной жир *Trachurus japonicus* (выход <1%); 0,9165 (25°); 1,4767; 3,26; 192,4; 136,7; 1,56; 198,6; 141,9; 20,57; 47,45 (ЙЧ твердых к-т 8,7). Жир внутренностей *T. japonicus* (выход 13,3%); 0,9223 (25°); 1,3778; 12,3; 188,5; 135,8; 2,47; 197,7; 139,9; 24,81; 48,01; (ЙЧ твердых к-т 7,0) Основной жир *Hexagrammos otakii* (выход меньше 1%); —; 1,4801; 55,0; 184,7; 153,9; 2,19; 190,0; 159,8; 12,81; 35,70; (ЙЧ твердых к-т 8,9). Основной жир *Ophiocephalus tadianus*; 0,9344; 1,4776; 19,5; 173,3; 116,7; 9,95; 201,5; 119,2; 23,80; 24,49;(ЙЧ твердых к-т 9,7). Жир внутренностей *O. tadianus*; 0,9239; 1,4747; 2,01; 189,1; 124,2; 4,01; —; —; 21,40; 27,19; (ЙЧ твердых к-т 3,7). Жир печени *Katsuvonus vagans* (выход 3—8%); 0,9200; 1,5035; 2,14; 132,6; 239,4; 23,64; 188,0; 214,0; —; 87,25; Жир печени *Spheroides pardalis*; 0,9259; 1,4796; 2,94; 180,3; 171,9; 2,48; —; —; —; 56,92; (0,219; содержание Br в полибромидах 70,47%; стерин 28,66% от неомыляемых). Большинство жиров живущих в воде животных изучено впервые. Н. Соловьева

53087. Техническое применение рыбьих жиров и ворваней. Скиба (Zum technischen Einsatz von Fischölen und Tranen. Skiba K. J.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1955, **57**, № 7, 522—524 (нем.)

53088. Применение метода определения триацетина по Бецци и Саккони для обнаружения в масле гидрогенизированного жира дельфина. Онгаро (Estensione dei metodo Bezzi e Sacconi per la triacetina alla ricerca dell olic idrogenato di delfino nel burro. Ongaro Dante), Boll. Lab. chim. provinc., 1955, **6**, № 1, 4—7 (итал.)

Для обнаружения фальсификации сливочного жира гидрогенизированным дельфиньим жиром применен метод Бецци и Саккони (Annali di Chimica Applicata, 1935, **25**, 407). Растопленное масло (10 *г*) омыляют 4 *мл* NaOH (1 : 1) в присутствии 40 *г* глицерина; после охлаждения до 90° прибавляют 180 *мл* дистилл. воды и 100 *мл* разб. H_2SO_4. Летучие к-ты отгоняют по Рейхерту и собирают 4 фракции по 55 *мл*, причем каждая фракция должна отгоняться точно в течение 10 мин.; 50 *мл* каждой фракции титруют 0,1 н. NaOH (фенолфталеин). Полученные 4 величины складывают и рассчитывают теоретич. величины титрования, для чего полученную сумму умножают на эмпирич. коэф. 0,373 (для 1 фракции), 0,285 (для 2), 0,205 (для 3) и 0,138 (для 4). Получают две величины титрования для каждой фракции — найденную и вычисленную, а затем вычитают вторую из первой. При отсутствии фальсификации разница обычно очень мала. Обычно сумма полученных разностей для первых 2 фракций отрицательна, а для вторых 2 фракций положительна. По абсолютной величине эти суммы обычно равны или почти равны друг другу. В случае фальсификации масла триацетином абсолютные значения получаемых сумм возрастают, в случае же присутствия среди летучих к-т изовалериановой к-ты из дельфиньего жира алгебраич. сумма разностей для первых 2 фракций положительна, а для вторых 2 фракций — отрицательна. Абсолютные величины сумм и в этом случае остаются равными. Метод позволяет открыть присутствие в масле 10—12% гидрогенизированного дельфиньего жира. А. Верещагин

53089. О современных установках для очистки жиров от брома. Нисияма (最近の油脂脫臭裝置について. 西山忠夫), 化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Tokyo), 1955, **6**, № 8, 721—724 (японск.)

53090. О действии железа на скорость процесса окислительной порчи жиров. Козин Н. И., Ловачев Л. Н., Сб. науч. работ Моск. ин-т нар. х-ва, 1956, вып. 8, 47—67

Изучены изменения, происходящие при хранении образцов подсолнечного рафинированного и нерафинированного, хлопкового, соевого масел и китового жира с целью определения влияния железа на скорость их окисления. Образцы масел хранили в течение 8,5 месяцев в стеклянных банках из оранжевого стекла и в банках из черной жести объемом 250 *см*³. Через каждые 15 дней образцы перемешивали. При хранении образцов масел в железных сосудах обнаружено увеличение содержания железа в среднем в 2 раза, причем увеличение кол-ва железа находится в прямой зависимости от величины кислотного числа. Увеличение содержания железа привело к усилению каталитич. эффекта на окисление масла, особенно, на порчу нерафинированного подсолнечного, хлопкового и соевого масел. При хранении в железных банках интенсивность окраски подсолнечного и соевого масел уменьшается, хлопкового — увеличивается, а китового жира — значительно увеличивается. Такого изменения интенсивности окраски почти не наблюдается в маслах, хранившихся в стеклянной таре. Ухудшение вкуса и запаха наступало скорее в маслах, хранившихся в железных банках, чем в маслах хранившихся в стеклянной таре. Отмечается роль содержащихся в растительных маслах природных антиоксидантов, присутствием которых и объясняется большая стойкость нерафинированного подсолнечного масла по сравнению с рафинированным, так как при рафинации происходит потеря антиоксидантов. Наибольшую антиокислительную

стойкость из испытанных масел даже в контакте с железом проявило хлопковое нерафинированное масло, как наиболее богатое в-вами антиокислительного характера. Изменения перекисных и кислотных чисел через каждый месяц хранения представлены в таблицах. А. Войцеховская

53091. Изучение изменений, происходящих в жирах при хранении. Лясковская Ю. Н., Иванова А. А., Гришина В. И., Пуклин Я. С. Тр. Всес. н.-и. ин-та мяс. пром-сти, 1955, вып. 7, 78—95

Изучены изменения, происходящие в жирах при их хранении в производственных условиях с помощью методов определения флуоресценции, α-дикарбонильных чисел, р-ции с нейтр. красной, изменения окраски окрашенных жиров. В дополнение к органолептич. методу исследования рекомендуется определение следующих показателей: для свиного жира — перекисные и α-дикарбонильные числа, р-ция с нейтр. красной; для говяжьего жира — спектрофотометрич. кривая, интенсивность окраски, р-ция с нейтр. красной. Флуоресценция и кислотные числа говяжьего и свиного жира не изменяются в процессе хранения при — 8° и поэтому не могут применяться как показатели, характеризующие состояние топленых жиров в процессе хранения. Опытные данные представлены в таблицах и выражены графически. А. Войцеховская

53092. Установление оптимальных условий и сроков хранения топленого говяжьего жира. Комарова В. Н., Тр. Всес. н.-и. ин-та мяс. пром-сти, 1955, вып. 7, 96—107

Изучено влияние т-ры, интенсивности окраски и отсолки говяжьего жира (Ж) на его стойкость. Показано, что наиболее благоприятная т-ра для хранения Ж —18°. При ~ 20° наблюдается обесцвечивание Ж, который затем подвергается быстрой окислительной порче. Отсолка Ж при вытопке и отстаивании снижает стойкость Ж вследствие катализирующего действия как самой соли, так и находящихся в ней примесей металлов. Повышение кислотности Ж ускоряет процесс позеленения при низких т-рах и обесцвечивания при ~ 20° т-ре. При вытопке Ж и очистке его без применения отсолки (вытопка на непрерывно действующих аппаратах с последующим сепарированием) хранение Ж до 1 года можно проводить при т-ре > 0°. Результаты опытов приведены в таблицах и выражены графически. А. Войцеховская

53093. Значение метода Свифта как контроля прогоркания жиров для практической работы. Гаек (Význam Swiftovy metody kontroly žluknuti tuků pro praxi. Hajek Zdeněk), Průmysl potravin, 1955, 6, № 9, 456—458 (чешск.)

Приведены результаты определения степени устойчивости жиров методом Свифта с точки зрения применения его для контроля технологич. процессов и определения качества готовых изделий жировой пром-сти и в отраслях пищевой пром-сти, которые употребляют жиры. Б. Хомутов

53094. О промышленных условиях проведения реакции контактного восстановления жирных кислот. Тоёда (脂肪酸接觸還元の工業的反應條件について.豊田良一), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists'Soc., Japan, 1955, 4, № 2, 63—65 (японск.)

53095. Изомеризация в процессе гидрогенизации. II. Метиловый эфир *цис*-10, *цис*-12 октадеценовой кислоты. III. Линолевая кислота. IV. Метиловый эфир элеостеариновой кислоты. Аллен, Кисс (Isomerization during hydrogenation. II. Methyl cis-10, cis-12-octadecadienoate. III. Linoleic acid. IV. Methyl eleostearate. Allen R. R., Kiess Arthur A.), J. Amer. Oil Chemists's Soc., 1956, 33, № 7, 301—304; № 8, 355 — 359; № 9, 419—422 (англ.)

На основании данных спектрофотометрии и озонирования доказано, что при частичном гидрировании при ~ 20° и атмосферном давлении коньюгированной диеновой системы — метиловый эфир *цис*-10, *цис*-12 октадеценовой к-ты (сообщение II), изолированной диеновой системы — линолевая к-та (сообщение III), и коньюгированной триеновой системы — метиловый эфир 9, 11, 13-октадекатриеновой к-ты (сообщение IV) одновременно имеет место геометрич. изомеризация и перемещение двойной связи так же, как и при гидрировании непредельных соединений (сообщение I см. РЖХим, 1956, 56472). Н. Кологривова

53096. Применение сульфокислот с липофильными группами. XI. Процесс расщепления жиров по Твитчеллю с применением перегретого пара. Фукудзуми (親油性部を有するスルホン酸の應用に關する研究. 第 11 報. 過熱水蒸氣によるトイシチエル油脂分解法. 福住一雄), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1954, 57, № 6, 448—449 (японск.)

Соевое и кокосовое масла гидролизовали в присутствии 0,5—1,0% гидролитич. реагента, полученного взаимодействием дибутилнафталина с H_2SO_4 в потоке перегретого водяного пара с диоксановым р-рителем и без него. Гидролиз с 1% реагента составлял ~29% в присутствии р-рителя и 40—41% без него. Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1956, 27503. Э. Тукачинская

53097. Кристаллические продукты присоединения мочевины в химии жиров. VI. Продукты присоединения моно- и диглицеридов насыщенных кислот. Мартинес-Морено, Масуэлос-Вела, Васкес-Ронсеро (Aplication de los aductos cristalinos de urea a la guimica de las grasas. VI. Aductos con mono y diglicéridos saturados. Martínez Moreno Juan M., Mazullos Vela F., Vázquez Roncero A), An. Real Soc. española fís y quim. Ser B., 1954, B50, № 6, 625—630 (исп.; рез. англ.)

Исследован состав продуктов присоединения (П) мочевины и моно- и диглицеридов насыщ. жирных к-т. Найденные величины R-молярного отношения «мочевина : глицерид» — составили для моноглицеридов (в скобках — диглицеридов) к-т: каприловой 10,6 (14,54), каприновой 11,21 (16,95), лауриновой 12,71 (18,0), миристиновой 14,31 (20,39), пальмитиновой 16,14 (20,97), стеариновой 17,98 (23,04). Отношение R/n, где n — число атомов С в цепи, выразилось прямыми, отвечающими ур-ниями: $R = 0{,}85\ n + 0{,}19$ для П моноглицеридов и $R = 0{,}40\ n + 7{,}38$ для диглицеридов. Это указывает на то, что строение П моноглицеридов соответствует нормальному типу П мочевины с цетаном, а П диглицеридов — аномальному типу П с бифункциональным соединением (Schlenk. Ann., 1949, 565, 204). Найденные плотности П диглицеридов показали значительное отклонение от рассчитанных: для диглицеридов (в скобках — рассчитанные величины) каприновой к-ты 1,231 (1,339), лауриновой 1,214 (1,356), миристиновой 1,205 (1,362). С увеличением П, вместо возрастания плотности, установлено ее уменьшение. Автор полагает, что решетка «аномальных» П имеет более плотную упаковку. Часть V см. РЖХим, 1956, 63455. К. Герцфельд

53098. Очистка глицерина с помощью ионообменных смол. Миядзака (イオン交換樹脂によるグリセリンの精製. 宮崎嶺一郎), プラスチックス, Пурасутиккусу, Japan Plastics, 1954, 5, № 11, 24—28 (японск.)

53099. Алкоголиз растительных масел. Сиборн (The alcoholysis of fatty oils: comment. Seaborne

L. R.), J. Oil and Colour Chemists Assoc., 1956, **39**, № 4, 262—264 (англ.)

Дискуссия См. РЖХим. 1957, 46248

Получение несовпадающих с аналитич. данными результатов контроля р-ции алкоголиза растительных масел титрованием метанолом объясняется, по мнению автора, наличием побочных процессов, в частности р-ций образования диглицеринов и полимеризации жирных к-т. К. Беляева

53100. Поведение некоторых растительных масел во время нагревания при дезодорировании. Уэно, Уно (眞空, 加熱下の水素氣流中における植物油の變化について. 上野誠一, 宅野昭夫), 田脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists' Soc. Japan, 1955, **4**, № 6, 35—36, 327—328 (японск.)

53101. Приготовление активированных растительных углей для обесцвечивания масел. Кришнамуртхи, Нараяна-Рао (Preparation of activated vegetable carbons for bleaching oils. Krishnamurthy K., Narayana Rao M.), Bull. Central Food Technol. Res. Inst. Mysore, 1955, **4**, № 9, 208—209 (англ.)

Активирование проводилось хлористым цинком и окисью кальция по методу, описанному ранее (Мукерджи, Бхаттачария, J. Amer. et Soc., 1949, **71**, 1725). Для различных углей даны сравнительные выход, влажность, зольность, объемные веса и степень обесцвечивания хлопкового масла. Лучшие показатели имеет уголь, полученный из рисовой шелухи и обработанный NaOH и водн. р-ром $ZnCl_2$ (50 *г* $ZnCl_2$ на 100 *г* сырья), содержащим 10% HCl-кислоты. Сравнивалась степень обесцвечивания хлопкового масла активированными углями, полученными из различного растительного сырья (опилок пяти видов деревьев, скорлупы хлопка и земляных орехов и рисовой шелухи). О. Сладкова

53102. Калориметрическое исследование поведения жиров и масел при плавлении. Ридель (Kalorimetrische Untersuchungen über das Schmelzverhalten von Fetten und Ölen. Riedel L.), Fette-Seifen-Anstrichmitt., 1955, **57**, № 10, 771—782 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

53103. Изучение шортенингов. I. Кремообразующие свойства добавленных жиров. Накадзава, Симада, Умэдзава (ショートニングに關する研究. 第1報. クリーミング性について. 中澤君敏, 島田哲夫, 梅澤貫). 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists Soc., Japan, 1955, **4**, № 2, 57—60 (японск.)

53104. Пропиленгликольальгинат. III. Стабилизация эфира для эмульгирования. Такахаси, Такано (アルギン酸プロピレングリコールエステルの研究. 第2報. エステルの乳化性に對する安定作用. 高橋武雄, 高野良男), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem. Sec., 1953, **56**, № 9, 688—689 (японск.)

Определены эмульгирующая способность (ЭС) пропиленгликольальгината (I), триэтаноламинальгината (II), поливинилового спирта (III), пиридинлаурата и немыльного детергента (Д) по отношению к соевому маслу и жидкому парафину при введении их в кол-ве 0,01—0,15% при 20%. I и II обнаруживают определенную ЭС. Введение I в р-р II, III и Д оказывает стабилизующее действие на их ЭС. Часть II см. РЖХим, 1955, 1127. Э. Тукачинская

53105. Применение высокочастотной акваметрии к эмульсиям. Фукусима, Имадзу (高周波水分測定法のエマルジョンに對する應用. 福島健重, 今津和郎), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists'Soc. Japan, 1955, 4, № 4, 188-190 (японск.)

53106. Изучение шерстяного жира. V. Измерение числа омыления и йодных чисел шерстяного жира и причина несоответствия этих измерений. Миякава, Омори (羊毛ロウに關する研究. 第5報. 羊毛ロウのケン化價, ヨウ素價の測定および従來の測定の誤差の原因について. 宮川高明, 大森昭三), 油脂化學協會誌, Юси кагаку кёкайси, J. Oil Chemists Soc. Japan, 1954, **3**, № 5, 1—5 (японск.)

53107. Эфиры в жире волос человека. Николаидес, Фостер (Esters in human hair fat. Nicolaides N., Foster Roscoe C., Jr), J. Amer. Oil Chemists' Soc., 1956, **33**, № 9, 404—409 (англ.)

Из жира волос человека выделены воски, триглицериды и смесь моно- и диглицеридов (методы получения жира описаны). Установлено, что свободные жирные к-ты получаются в результате расщепления триглицеридов. Отмечена незначительная разница в составе жира волос мужчин и женщин. И. Вольфензон

53108. Новый способ извлечения шерстяного жира из отработанных моечных растворов. Салин А. С., Отроков Г. М., Щербак С. И., Шеришев В. М., Сб. предлож. по экон. электр. и тепл. энергии, премир. на 9-м Всес. конкурсе, М.— Л., 1955, 199—205

Извлечение жира из моечных р-ров включает важную стадию обработки их воздухом, который проводится через р-р в виде мельчайших пузырьков. В результате этого большая часть жировых в-в выносится в пену, в виде обогащенной эмульсии. Это выполняется в спец. машине (приведены спец. схема и описание). В результате переработки на указанной машине р-р разделяется на обезжиренную воду и конц. эмульсию в виде крема (25%). Эмульсия проходит самотеком по лотку в воронку-сборник, стенки которой обогреваются снаружи паровыми трубами. Из воронки-сборника эмульсия проходит вибрирующий шерстоуловитель, а затем шестеренчатый насос перекачивает ее в бак, где она подогревается до 70—95° и далее подается в грязевой сепаратор. В результате сепарирования получается технич. ланолин при влажности до 3%. При описанном методе получения шерстяного жира сепарированию подвергается не весь моечный р-р, а лишь обогащенная жировая эмульсия, для обработки которой достаточно двух сепараторов вместо 30 по старой схеме; это позволяет снизить расход электроэнергии на 113 тыс. *квт-ч* в год. Приведена технологич. схема извлечения шерстяного жира. А. Бугоркова

53109. Структура воска. Маркс, Престинг (Beitrag zur Deutung des Wachszustandes. Marx Theodor, Presting Willi), Chem. Technik, 1955, **7**, № 11, 662—673 (нем.)

Исследована структура восков, даны кривые т-ры плавления, твердости и текучести *н*-парафинов в зависимости от числа атомов С (от 18 до 28). Обсуждена структура некоторых восков и паст. Кажущееся аморфное состояние восков объяснено примесью посторонних в-в (смола). Указано, что образование стабильной поверхностной пленки восков микрокристаллич. структуры обусловливает глянец восковых покрытий. Образованию пленки предшествует тиксотропный переход воска в жидкое состояние от теплоты трения (при полировке). Различные структуры показаны на большом кол-ве снимков парафинов, восков и их паст. Г. Шураев

53110. Растворимость газов в расплавленном парафине и микрокристаллических восках. Райденаура, Уэтерфорд, Капелл (Solubility of gases in molten paraffin and microcrystalline waxes. Ridenour W. R., Weatherford W. D., Jr, Capell R. G.), Industr. and Engng Chem., 1954, **46**, № 11, 2376—2381 (англ.)

53111. Непрерывная переработка мыла под вакуумом. Геблер (Die kontinuierliche Verarbeitung

von Seife unter Vakuum. Heibler H.), Fette, Seifen Anstrichmittel., 1956, **58**, № 4, 286—292 (нем.)

Описаны две непрерывнодействующие установки по произ-ву туалетного и хозяйственного мыла. Произ-во туалетного мыла: мыльная основа с содержанием 62—63% жирных к-т подается насосом через фильтр в сборник. Из него мыло спец. насосом подают в перегреватель, из которого оно поступает в горизонтальную вакуум-камеру, где распыливается форсунками. Здесь за счет расширения происходит испарение содержащейся в мыле влаги, и высушенное пластичное мыло попадает на шнекпресс, из которого оно выходит либо в виде «вермишели», либо в виде стружки с содержанием ~80% жирных к-т. В дальнейшем мыло перерабатывается по обычной схеме произ-ва туалетного мыла. Формование мыла производится в сдвоенном шнекпрессе, находящемся под вакуумом, вследствие чего готовое туалетное мыло выходит без трещин, полос и без воздушных пузырей. Кроме улучшения качества мыла эта схема произ-ва дает значительную экономию на паре, воде и электроэнергии. При производительности 1000 *кг* мыла в час расходуется: пара 150—200 *кг*; воды 8—16 $м^3$ и электроэнергии 20 *квч*. Произ-во хозяйственного мыла: сваренное мыло насосом подают в подогреватель, а из него через распыливающее устройство на двухвалковую вальцовку, находящуюся под вакуумом. С вальцев мыло в виде лент транспортером подается на сдвоенный шнекпресс, работающий под вакуумом. Бруски мыла с содержанием жирных к-т 67—72%, выходящие из шнекпресса, разрезают на куски и последние штампуют. Выработка мыла с содержанием 60% жирных к-т на подобных установках невозможна. Ф. Неволин

53112. Мыло для морской и жесткой воды. Залионо М. П., Баранов Л. М., Маслоб.-жир. пром-сть, 1956, № 1, 18—19

Мыло для морской и жесткой воды предложено варить из жировой смеси, содержащей 65% кокосового масла (КМ), 30% кашалотового жира и 5% канифоли. При варке мыла, в отличие от варки обычной мыльной основы, омыляют КМ 40%-ным р-ром щелочи и добавляют саломас только после полного омыления КМ. Состав мыла перед высаливанием: 48—50% жирных к-т, неомыленного жира и восков в сумме ⩽0,5% (к жирным к-там), ⩽1,5 свободной NaOH. Добавляют в мыльную массу 40%-ный р-р NaOH до полного высаливания и оставляют на 2 часа. Сливают подмыльный щелок в котел, добавляют р-р соли и воду и проводят второе высаливание, после чего ядро шлифуют. «Мыло с кипа» должно содержать жирных к-т ⩽48%, 0,5—0,8% свободной NaOH, NaCl — в 2—2,5 раза более содержания свободной NaOH. После отстаивания (24 часа) мыльную основу, имеющую состав: жирных к-т ⩽62%, свободной NaOH 0,1—0,3%, свободной NaCl 0,3—0,6%, охлаждают на вальцах, высушивают в сушильной камере до содержания жирных к-т 80—83% (производительность сушилки почти в 3 раза меньше нормальной), подвергают пилированию и разрезанные на куски штанги быстро охлаждают на обдувочном транспортере. Характеристика готового мыла: 81—82% жирных к-т; 0,1—0,2% свободной NaOH; 0,4—0,7% свободного NaCl, йодное число 15—18, неомыленного жира и восков (к жирным к-там) 0,13—0,5%; неомыляемых и жирных спиртов (к жирным к-там) 8—13%; мол. вес чистых жирных к-т 235—241; пенное число 1%-ного р-ра (по жирным к-там) в воде жесткостью 60° (нем.) 350—390. По внешнему виду и однородности оно не уступает обычному туалетному мылу, дает хорошую пену в морской воде и хорошо отмывает загрязнения. Г. Молдованская

53113. Свойства гуанидиновых мыл. Иноуэ, Микумо, Кусано (グアニジン石鹼について. 井上及, 三雲次郎, 草野過), 工業化學雜誌, Когё кагаку дзасси, J. Chem. Soc. Japan Industr. Chem., 1954, **57**, № 4, 330—332 (японск.)

Получены и исследованы гуанидиновые мыла (М) лауриновой (т. пл. 56—57°), пальмитиновой (т. пл. 86—87°), стеариновой (т. пл. 94—95°) и олеиновой к-т. М устойчивы к нагреванию до 130°, хорошо растворимы в спирте и воде и могут быть применены в более широком температурном интервале, чем щел. мыла. Растворимость М (кроме стеарата) при 30° в эфире, C_6H_6 и CCl_4 0,02 *г* на 100 *г* р-рителя в ацетоне 0,1 *г*/100 *г*. М поглощают влагу в большем кол-ве, чем K- и Na-мыла. Степень гидролиза пальмитата и стеарата такая же, как у щел. мыл, а лаурата и олеата заметно меньше. Удельная электропроводность и поверхностное натяжение такие же, как у щел. мыл. Лаурат обладает бактерицидной активностью. Н. Любошиц

53114. Быстрый метод анализа мыла. Лю Го-чжи (肥皂的快速分析法. 劉國志), 化學世界, Хуасюэ шицзе, 1954, 9, № 7, 303—306 (кит.)

53115. О методе ускоренного анализа мыла. Фэн Лань-бинь (對於肥皂的快速分析法的意見. 馮蘭賓), 科學世界, Кусюэ шицзе, 1955, № 3, 140 (кит.)

53116. Детергенты. Нинно (ソープレスソープ, 新野昌生), 化學, Кагаку, Chemistry (Kyoto), 1955, **10**, № 5, 44—49 (японск.)

53117. Применение синтетических моющих средств на фабрике-прачечной. Гутов, Шпарбер, Маслоб.-жир. пром-сть, 1957, № **1**, 23—24

Испытание стиральных порошков, изготовленных из смеси синтетич. поверхностноактивных в-в и кальцинированной соды в соотношении 1 : 2, показало, что эти порошки полностью заменяют мыло и стиральный порошок, изготовленный на жировой основе. Такие продукты, как ОП-7 и ОП-10, являются только вспомогательными в-вами и должны применяться в смеси с жировым мылом. При использовании синтетич. порошков время стирки сокращается на 10—15%, при хорошем качестве стирки. М. Рейбах

53118. Синтетические детергенты. Развитие в области детергентов. Штюпель (I detergenti sintetici — Un'evoluzione nel campo dei detergenti. Stüpel H.), Olii miner., grassi e saponi, colori e vernici, 1955, **32**, № 8, 165—170 (итал.)

Обзор применяемых синтетич. детергентов, их свойств, сравнение с мылами, схематич. описание установки для получения порошкообразных детергентов, перспективы их развития. Библ. 50 назв. Л. Фрейдкин

53119. Производные жирных кислот, содержащие азот. Швицер (Some nitrogen derivatives of fatty acids. Schwitzer M. K.), Industr Chemist, 1955, **31**, № 366, 340—346 (англ.)

Рассмотрены азотсодержащие производные жирных к-т. Указано, что жирнокислые амины или амиды являются исходными в-вами для получения катионактивных, неионогенных и амфотерных продуктов. При взаимодействии первичного амина с хлористым метилом получают водорастворимые катионактивные четвертичные аммониевые соединения. Из вторичных аминов также получают четвертичные аммониевые соединения, растворимые в масле. Третичные амины служат для получения четвертичных аммониевых соединений, обладающих антисептич. свойствами. При взаимодействии первичных аминов и жирнокислых амидов с окисью этилена получают неионогенные продукты. При взаимодействии первичных аминов с хлоруксусной к-той получают соединения, содержащие в одной и той же молекуле основные и кислые группы. Для получения аминов жирные к-ты, которые предварительно дистиллируют и фракционируют, и безводн. NH_3 подают в колонну из кислотоупорной стали с дефлег-

матором. Из этой колонны смесь исходных продуктов и продуктов р-ции поступает в дистилляционную колонну, где отгоняются не вступившие в р-цию жирные к-ты и NH_3. Образование нитрилов заканчивается в другом аппарате (конверторе) в присутствии катализатора (окиси алюминия). Неочищ. нитрилы проходят через дистилляционную колонну, где отгоняются жирные к-ты, вода и NH_3. Нитрилы гидрогенизируют в присутствии металлич. Ni при 14 *ати* и 150°.
Ф. Неволин

53120. Рациональные моющие средства для стирки белья в механических прачечных. Попов И. П., Афанасьева В. Л., Гор. х-во Москвы, 1956, № 5, 36—37

Приведены сравнительные результаты стирок белья мылом и сульфанолом и при использовании водосмягчающего средства — гексаметафосфата натрия. Применение сульфанола и гексаметафосфата натрия позволяет сократить время стирки, расход стирочных материалов, повысить качество стирки и уменьшить износ ткани.
Ф. Неволин

53121. Кальциевые мыла как фактор, уменьшающий моющий эффект средства для стирки. Галинский (Mydła wapniowe jako czynnik zmniejszający efekt piorący substancji piorącej. Galiński Karol), Przem. włókien., 1955, 9, № 9, 400—403 (польск.)

Обсуждается отрицательное влияние жесткой воды на процессы стирки и крашения текстильных материалов. Объясняется принцип действия комплексных соединений, образуемых полифосфатами, а также Na-солей аминополикарбоновых к-т, препятствующих образованию Ca-мыл. Перечисляются средства, диспергирующие Ca-мыла, а также аналитич. критерии оценки. Описываются методы определений: пептизирующей и моющей способности посредством определения степени белизны, содержания Ca-мыл в волокне, степени инкрустации.
A. Wielopolski

53122 П. Аппаратура для экстракции растительных масел. Паскал (Apparatus for solvent extraction of vegetable oils. Pascal Michael W.) [The Sherwin Williams Co.]. Пат. США 2714551, 2.08.55

Патентуется экстрактор непрерывного действия, в котором экстрагируемый материал поступает в измельчитель, который может служить также в качестве смесителя. В измельчителе или после него материал смешивается с мисцеллой, и полученная таким образом пульпа направляется в смеситель — экстрактор, в котором процесс экстракции совершается при перемешивании. Затем полуобезжиренный материал вместе с мисцеллой направляется в шнековую осадительную центрифугу, в которой производятся две операции: а) отделение от материала мисцеллы, направляемой на полировочную фильтрацию и далее на удаление р-рителя, и б) смешение материала со слабой мисцеллой, выходящей из последней по ходу процесса центрифуги. Полученная при этом пульпа направляется в следующий смеситель-экстрактор и далее в следующую центрифугу, в которую, однако, подается чистый р-ритель. Всего в системе установлено три смесителя-экстрактора и три центрифуги. Выходящий из последней центрифуги шрот направляется на отгонку р-рителя.
В. Белобородов

53123 П. Фракционирование в растворителе масел, содержащих стеарин. Пассино (Solvent fractionation of stearincontaining oils. Passino Herbert J.) [The M. W. Kellogg Co.]. Пат. США 2728707, 27.12.55

Патентуется способ фракционирования масел посредством обработки их селективным р-рителем с целью получения из рыбьих жиров концентрата витаминов А и (или) D. Нейтрализованный рыбий жир, содержащий витамины и высокоплавкие глицериды, подвергается фракционированию обработкой его газообразным при нормальных условиях, но жидким при достаточном давлении р-рителем (напр., пропаном) следующим образом: жир непрерывно вводится в зону фракционирования и обрабатывается в противотоке р-рителем в таком интервале т-р, в котором при росте т-ры растворимость жира уменьшается; получается богатая витаминами фракция, которую затем охлаждают для разделения на две фазы с меньшей и большей плотностью; в 1-й содержатся витамины, во 2-й — жир, содержащий твердые глицериды. Фазу с большей плотностью разбавляют пропаном, смешивают со свежим рыбьим жиром и возвращают в зону фракционирования; из фазы с меньшей плотностью извлекают концентрат витаминов.
В. Белобородов

53124 П. Образование нестойких легко разделимых эмульсий (Making unstable separable emulsions) [Aktiebolaget Separator]. Англ. пат. 722806, 2.02.55

Для получения нестойкой эмульсии (Э) компонент, который склонен к образованию непрерывной фазы, вводится в другой компонент в виде капель или в виде пара, образующего капли при конденсации. Величина капель должна быть такова, чтобы при перемешивании, которому будет подвергнута Э, не происходило образование вторичной Э. Способ особенно применим для процесса промывания масел водой, когда образующаяся нестойкая Э по окончании промывания подвергается центрифугированию для выделения чистого масла (М). Рапсовое М при смешивании с водой должно иметь капли в $\sim 20\ \mu$, кокосовое $5\ \mu$. На рисунках показано в разрезе устройство для подачи масла в воду под давлением и подробное устройство с присоединением к центрифуге.
В. Мазюкевич

53125 П. Переработка углеводородов. Гаррис, Стравинский (пат. 2697061), **Креймер** (пат. 2697062) (Processing of hydrocarbons. Harris Rhett G., Strawinski Raymond J. (пат. 2697061); Cramer David L. (пат. 2697062)) [Texaco Development Corp.]. Пат. США 2697061, 2697062, 14.12.54

Для получения жироподобных омыляемых материалов и органич. к-т из углеводородов последние по пат. 2697061 диспергируют в минер. питательной для микроорганизмов среде при отсутствии других органич. субстратов и засевают микроорганизмами из группы пенициллиевых и аспергиллиевых плесеней или дрожжей *Monilia*, или *Saccharomyces*, смесь подвергают на известный период времени ферментации, затем собирают образовавшееся твердое в-во и выделяют из него жироподобный омыляемый материал и органич. к-ты. Аналогичный процесс проводят по пат. 2697062 в присутствии фосфолипидов.
О. Магидсон

53126 П. Способ стабилизации масел, изменяющихся в результате самоокисления. Шленкер (Verfahren zum Stabilisieren von autoxydabel veränderlichen Ölen. Schlenker Felix) [Chemische Werke Albert]. Пат. ФРГ 939164, 16.02.56

Для стабилизации масел смешивают при нагревании со смоло- или маслоподобными продуктами конденсации алкоголятов 2- или более валентных металлов и реагирующих в таутомерной форме производных кетонов, преимущественно эфиров β-кетокислот, β-дикетонов или эфиров малоновой к-ты; выпадающие при этом продукты удаляют фильтрованием, центрифугированием или другими приемами. Пример. 100 вес. ч. сурепного масла при 100° смешивают с 5,8 вес. ч. искусств. смолы, содержащей Al, затем масло фильтруют. После такой обработки устойчивость масла к окислению возрастает. Смолу получают 3-часовым кипячением 500 вес. ч. этилата-Al с 260 вес. ч. ацето-

уксусного эфира. Легкокипящие продукты (до 180°) удаляют отгонкой в вакууме. Н. Щеголев

53127 П. Способ консервирования жиров, масел, продуктов питания и других веществ, содержащих жиры и масла. Грдличка, Ведлих (Způsob konservace tuků, olejů, potravin a jinych látek, tuky, oleje neb mastnoty obsahujících. Hrdlička Kakel, Vedlich Miloslaw). Чехосл. пат. 83064, 1.09.54

Патентуется способ консервирования указанных продуктов путем добавления HJ или консервирующей смеси, состоящей из йодида щел. металла и одной или нескольких органич. к-т алифатич. ряда: муравьиной, уксусной, пропионовой, молочной, малоновой, янтарной, лимонной. При взаимодействии к-ты с йодидом щел. металла выделяется HJ, обладающий бактерицидным действием, тормозящий ферментативные процессы, а выделяющийся под действием кислорода воздуха йод присоединяется по месту двойных связей к ненасыщ. жирным к-там. Израсходованный HJ восполняется при взаимодействии йодидов с органич. к-тами. Йодиды берут в кол-ве необходимом для создания конц-ии HJ 0,001—0,007%. Консервированию не подлежат в-ва, свойства которых меняются при добавлении органич. к-т. Б. Хомутов

53128 П. Метод производства маргарина, масла и аналогичных продуктов. Сахариассен, Борк (Method of producting margarine, butter and similar paroducts. Zachariassen Stig Holger Bjarne, Borck Alfred Gerhard) [Aktiebolaget Separator]. Канад. пат. 509865, 8.02.55

Предлагается метод произ-ва масла, маргарина и аналогичных продуктов не менее чем из двух жидких компонентов (К), один из них жир, а другой — фаза, которая будет в нем диспергирована. К темперируют так, чтобы после смешивания в требуемом соотношении продукция имела т-ру более низкую, чем т-ра застывания жира. Смешивание и гомогенизация диспергируемой фазы должны происходить быстро, до наступления полной кристаллизации жира. Охлаждение должно обеспечивать отвод теплоты кристаллизации жира, так чтобы не происходило изменения состояния диспергированной фазы. При смешивании двух жироводных эмульсий, диспергируемой фазой является эмульсия, содержащая меньшее кол-во жира. При смешивании К различной вязкости наименее вязкий К должен иметь наиболее низкую т-ру. Смешиванию и гомогенизации подвергаются К, имеющие разные т-ры. В. Мазюкевич

53129 П. Способ получения очищенного пчелиного воска. Залли (Verfahren zur Gewinnung von gereinigten Bienenwachs. Sallie Ernst). Пат. ФРГ 837909, 01.12.55

Для получения очищ. воска (В) пчелиные соты, неочищ. или экстракционный В быстро нагревают до т-ры $\geqslant$80° (лучше $\geqslant$100°) при помощи теплоносителя, напр. горячих воздуха, воды и др. Целесообразно к теплоносителю, который движется навстречу стекающему вниз В, добавлять к-ты, напр. HCl. Расплавленный и нагретый В направляют на центрифугу (Ц) со сплошным ротором, если обработку В ведут в присутствии воды и с сетчатым ротором, если центрифугирование проводят при т-ре >100°. Очищ. от посторонних в-в В подвергают отбелке. К плавящейся или уже расплавленной массе добавляют отбеливающее в-во (до или во время центрифугирования). Полученные при центрифугировании посторонние в-ва, содержащие В, подвергают повторному центрифугированию или экстрагированию. Напр. 15 *кг* пчелиных сот помещают в сетку или проволочное сито, расплавляют поступающим снизу перегретым до 140° паром, содержащим 0,2% HCl-газа, выходящим сверху при 100°. Собирающийся на дне расплавленный В смешивают с 8 *л* кипящей воды и подают на Ц со сплошным барабаном, Ц обогревается острым паром. Центрифугируют в течение 1 мин. при скорости 600 об/мин. затем в течение 2 мин. при скорости 1700 об/мин. Общее время центрифугирования 4 мин. Получают обычным образом чистый пчелиный В и промежуточный слой. К последнему добавляют 5% NaCl и возвращают в аппарат для расплавления. Получают светло-желтый, почти бесцветный В, содержание В в остатке 7%. Более загрязненный В смешивают с 2% отбельной земли, перемешивают 2 часа при нагревании глухим паром до 100°, добавляют 25% воды, перемешивают и центрифугируют. В. Красева

53130 П. Моющие композиции (Detergent compositions) [General Aniline & Film Corp.]. Англ. пат. 738538, 12.10.55

Патентуется моющая композиция, состоящая из водорастворимых хлоридов, бромидов, сульфатов, нитратов или ацетатов поливалентного металла (Mg, Ca, Al, Fe, или их смеси) и соединения ф-лы $RO[CH_2CH(R^1)O]_nSO_3M$, где R — разветвленный алкильный или алкиларильный радикал с $\geqslant$ 10 атомами С; R′— водород или метил; n=1—8 и M— одновалентный катион (натрий, калий, аммоний, алкиламин или оксиалкиламин). Соединения указанной выше ф-лы получают конденсацией разветвленного алифатич. спирта $\geqslant$10 атомами С (получают оксосинтезом) или алкилфенола, имеющего в алкильной цепи $\geqslant$4 атомов С, с окисью этилена или окисью пропилена с последующим сульфированием этого продукта серной к-той. Соли поливалентных металлов должны составлять 5—50% от веса сульфированного продукта. Ф. Неволин

53131 П. Неслеживающиеся моющие смеси. Льюис, Серл (Non-caking detergent composition. Lewis Allen H., Searle Donald F.) [California Research Corp.]. Пат. США 2709685, 31.05.55

Патентуются смеси моющих средств, содержащие в качестве активного в-ва алкилбензолсульфонаты, которые не слеживаются при хранении. Для этой цели в смеси вводят 1—10% хлорбензолсульфоната. Его можно ввести в смесь различными способами: проведением одновременного сульфирования алкилбензола и хлорбензола, смешением просульфированных в отдельности алкилбензола и хлорбензола и, наконец, смешением нейтрализованных алкилбензолсульфоната и хлорбензолсульфоната. Пример: смесь 255 ч. полипропилбензола (12—15 атомов С) и 45 ч. хлорбензола сульфируют медленно 361 ч. 20%-ной дымящей H_2SO_4 в течение 45 мин. при 30—32°, затем т-ру повышают до 46° и перемешивают в течение 3 час. После этого выливают сульфопродукт при перемешивании в р-р 250 ч. NaOH в 1000 ч. воды. При нейтр-ции поддерживают т-ру 38—50°. К смеси добавляют 211 ч. Na_2SO_4 (отношение активного в-ва к Na_2SO_4 = 40 : 60). Вместо Na_2SO_4 можно вводить другие неорганич. соли: фосфаты, карбонаты, NaCl. Смесь высушивают. После хранения продукта в течение 7 дней при 32° и 80%-ной относительной влажности слеживается только 6% продукта. Без добавки хлорбензолсульфоната аналогичный продукт слеживается на 65%. Ф. Неволин

53132 П. Метод и аппарат для уплотнения диспергированных твердых материалов (Method and apparatus for compacting pulverized solid materials) [Micro Processing Equipment, Inc.]. Англ. пат. 736591, 14.09.55

Синтетические моющие средства (МС) или мыла получают в форме пористых брусков спрессовыванием

порошков соответствующих материалов, полученных распылением. Бруски МС могут быть приготовлены из распыленного синтетич. МС, напр. из Na-соли лаурилсульфата, содержащего сульфат натрия в смеси с пемзой, мелом или двуокисью титана. Содержание МС в брусках 5—60 вес. %. Крупные бруски получают спеканием мелких. Бруски получают также из распыленного мыла, из твердой стеариновой к-ты и мягких мыл. В. Реутский

53133 П. Получение поверхностноактивных агентов. Олдем, Уэрт (Production of surface active agents. Oldham W. J., Wirth M. M.) [British Petroleum Co., Ltd; Formely Anglo-Iranian Oil Co., Ltd]. Англ. пат. 728433, 20.04.55

Поверхностноактивные соли получают при взаимодействии SO_2 и гидроперекисей высокомолекулярных алифатич. углеводородов, а также алкилированных нафтеновых углеводородов или смесей тех и других. Р-ции ведут в водн. или спирт. средах, применяя неорганич. или органич. основания в таких кол-вах, чтобы получались нейтр. соли. Р-ции ведут при т-ре от —10 до +100°. SO_2 употребляют в жидкой или газообразной форме при нормальном, пониженном или повышенном давлении. В качестве оснований применяют гидроокиси щел. металлов, алканоламины (этаноламины и бутаноламины, пиридин, аммиак). Гидроперекиси могут быть получены при окислении соответствующего углеводородного сырья с длиной цепи 10—20 атомов С (лучше 12—16 атомов С). Напр., керосиновую фракцию с т. кип. 210—220°, окисляют воздухом, экстрагируют метанолом гидроперекиси и концентрируют экстракт; концентрат диспергируют в водн. р-ре NaOH и обрабатывают SO_2, получая водн. р-р поверхностноактивного в-ва. О. Сладкова

53134 П. Способ нейтрализации продуктов сульфирования или сульфатирования (Fremgangsmåde til neutralisation af sulfonerings-eller at sulfateringsprodukter) [Aktieselskabet Grindstedvaerket]. Дат. пат. 79337, 6.06.55

При нейтр-ции (Н) продуктов, распадающихся в процессе Н (при повышении т-ры), ее производят в щелевидном пространстве между неподвижной и вращающейся поверхностями охлаждения, в которое непрерывно вводят компоненты р-ции, а нейтрализованный продукт и избыток одного из компонентов р-ции отводят вдоль оси вращающейся поверхности. Для Н применяют конц. р-р гидроокиси щел. металла, содержащий карбонат или водн. р-р NH_3. Вращающаяся поверхность охлаждения имеет форму цилиндра, усеченного конуса или биконич. Отвод жидкости устроен по оси вращающегося тела, а ввод в кожухе, окружающем вращающуюся поверхность, на середине его высоты. Преимущество способа состоит в быстром отводе тепла Н, чем избегается повышение т-ры, вызывающее расщепление сульфированного продукта. Способ рекомендуется для Н продуктов сульфирования одно- и многоатомных спиртов, жирных к-т, алифатич. к-т с длинной цепью и жиров. К. Герцфельд

53135 П. Метод уменьшения вспенивания и токсичности жидкостей. Яррoу (Method of minimizing foaming and toxicity of liquids. Yarrow H.). Англ. пат. 736351, 7.09.55

Вспенивание жидкостей, вызываемое анионоактивными детергентами, уменьшается при нейтр-ции некоторых или всех анионоактивных в-в прибавлением галогенида четвертичного аммониевого основания, напр. хлорида додецилдиметилбензиламмония или цетилпиридиний-хлорида. Нейтрализующее в-во можно применять в виде р-ра или вводить его непосредственно в р-р детергента. Продукт частичной или полной нейтр-ции может быть вредным, поэтому нейтр-цию следует проводить немедленно перед конечной фильтрацией жидкости. В. Красева

См. также: Льняное масло 52906, 52907. Алюминиевые мыла 52908. Детергенты 52909. Экстрагирование масла из раст. сырья 53530. Охрана труда 53582.

УГЛЕВОДЫ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА

Редактор *М. С. Гарденин*

53136. Бактериальные процессы при переработке сахарной свеклы. Андерсен (Bakterielle Gärungserscheinungen bei der Zusckerrübenverarbeitung. Andersen Erik), Z. Zuckerind, 1956, 6, № 12, 623—630 (нем.; рез. англ., франц.)

Сопоставлены применяющиеся методы определения бактериальной активности и показано, что хорошим показателем активности бактерий является длительность латентной фазы (интервала времени от момента заражения пробы до начала развития бактерий). Эксперим. данные бактериальной активности поступающих в произ-во воды и свекольной стружки показывают значение мойки свеклы, хлорирования моющей воды и обварки стружки перед диффузией. Обследованы источники развития бактерий внутри самого произ-ва и приведены исследования скорости и полноты вытеснения производственным потоком очагов бактерий из оборудования; указаны условия рациональной конструкции аппаратов. Выявлена связь между микробиологич. процессами и производственными показателями (pH, т-ра, содержание сухих в-в) и даны указания по рациональному проведению технологич. процесса. Н. Гарденин

53137. Опыт изучения комплекса углеводов сока свеклы при ее хранении методом хроматографии на бумаге. Барабанов М. И., Безносенко В. Ф., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 16, 83—88

Изучен состав хранящейся свеклы. При нормальных условиях хранения не происходит глубоких изменений углеводов свеклы и накопления правовращающих углеводов. Показана целесообразность применения метода хроматографии на бумаге для выведения безрафинозных сортов свеклы. Г. Новоселова

53138. Исправления к статье: «Модернизация работы диффузионной батареи». Пелетминский, Сахарная пром-сть, 1956, № 2, 3 (обл.)

К РЖХим, 1956, 76577.

53139. Плазмолиз свекловичной стружки при однократном ошпаривании ее в ротационном диффузионном аппарате. Коваль Е. Т., Сахарная пром-сть, 1956, № 12, 48—50

Исследована степень плазмолиза клеток свекловичной ткани при работе ротационного диффузионного аппарата с порционным питанием стружкой по способу Берже и с непрерывным питанием в обход автоматич. ковшевых весов. Скорость плазмолиза клеток зависит от способа подачи стружки в ошпариватель. При порционной дозировке стружки процесс плазмолиза завершается лишь в 6-й камере диффузионного аппарата. При непрерывной подаче в аппарат стружки и 6—7-кратного кол-ва идущего на ее нагревание сока т-рой 88—91° обеспечивается необходимая степень плазмолиза уже в ошпаривателе и сплавной трубе. Г. Новоселова

53140. Лабораторные опыты нагрева при помощи электрического тока. Досс, Вишну (Laboratory experiments on resistance heating of massecuites. Doss K. S. G., Vishnu), Internat. Sugar J., 1956, 58, № 695, 303—305 (англ.)

Для лучшего истощения мелассы целесообразно утфель (У) охлаждать в кристаллизаторах до возможно низкой т-ры (напр., 40°), что однако вызывает затруднение при подаче У к центрифугам и при фуговке. Подогрев У перед фуговкой с использованием поверхности охлаждения приводит к местным перегревам и повышению доброкачественности мелассы. Лабор. опыты по подогреву У путем пропускания электрич. тока показали преимущество этого способа; в качестве электродов применяли стальные полосы, помещаемые в сосуд, через который пропускали У в кол-ве 34 *кг/час*. Расход электроэнергии для подогрева 100 *т* У в сутки на 15° (с 38°) на тростниковосахарном з-де производительностью 1000 *т* тростника составил при напряжении 66 *в* 960 *квт-ч*. Г. Бенин

53141. Приближенное уравнение массовой скорости кристаллизации сахара. Головин П. В., Тр. Киевск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 16, 9—15

Выведено приближенное ур-ние зависимости истощения маточного р-ра от факторов кристаллизации. Показан способ расчета коэфф. диффузии сахарозы в нечистых р-рах. Приведен пример расчета приведенной толщины диффузионной пленки у граней кристаллов и кривой истощения маточного р-ра. Г. Новоселова

53142. Исправление к статье: «Зависимость доброкачественности кристаллов сахарозы от доброкачественности сахарных растворов и сиропов». Терек (Ispravka. Terek Ljudevit), Technika, 1956, **11**, № 10, 1544 (сербо-хорв.)

К РЖХим, 1957, 25097.

53143. Применение ионитов для очистки сахарного сока. Диккинсон (Ion exchange applied to sugar juice refining. Dickinson B. N.), S. Afric. Sugar J., 1956, **40**, № 10, 781—783 (англ.)

Краткий обзор производств, применяющих иониты для очистки сахарных соков — свеклосахарное, рафинадное, глюкозное, ананасных соков и сахарных сиропов. Отмечена целесообразность применения для обесцвечивания соков высокоосновных анионитов в хлор-форме и катионитов с карбоксильными функциональными группами для уменьшения инверсии сахарозы при последовательном пропуске р-ров через катионит-анионит. Г. Бенин

53144. Бриксометр для густого сока. Модзелевский (25 kampanii briksomierza do soku gęstego. Modzelewski Tadeusz), Gaz. cukrown., 1956, **58**, № 2, 41 (польск.)

Описан прибор, измеряющий плотность выходящего из выпарки сока. Основной частью прибора является цилиндрич. поплавок весом 21 *кг*, замыкающий при помощи движка контакты электроламп, сигнализирующих о всплывании поплавка в перекачиваемом соке. При изменении плотности сока на 2° Бр. поплавок всплывает на 7,5 *мм*. З. Фабинский

53145. Кондуктометрический контроль выхода мелассы. Эчи, Вавринец (A melaszhozam ellenörzése vezetőképességi módszerrel. Écsy László, Vavrinecz Gábor), Cukoripar, 1956, **9**, № 6, 123—125 (венг.)

Доклад Р. Каролана (Ирландия) на 7-й сессии международной комиссии по сахарной пром-сти. Ю. Юдкович

53146. Изучение метода определения редуцирующих сахаров (VI). Определение инвертного сахара модифицированным методом Блома. Мацуо, Мори (還元糖の定量法に關する研究. 第 6 報. Blom 變法による轉化糖の定量. 松尾義之. 森英子), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Tehnol., 1954, **32**, № 2, 76—79 (японск.; рез. англ.)

При определении инвертного сахара модифицированным методом Блома в японском сахаре, тростниковой мелассе, джемах, плодовых соках, результаты определений на 0,1—2,8% выше по сравнению с результатами по методу Лейне, что можно отнести за счет бо́льшей точности первого метода. Содержание инвертного сахара рассчитывали по ф-ле: конц-ия инвертного сахара (*мг*/100 *мл*) = K/титр инвертного сахара в *мл*, где коэфф. K для инвертного сахара — 1540. Ошибка метода $\pm 1{,}6\%$, область применения при конц-ии инвертного сахара 65—165 *мг*/100 *мл*. Часть V см. РЖХим, 1957, 32671. В. Гурин

53147. Химия и сахарный тростник. Уиггинс (Chemistry and the sugar cane. Wiggins I. F.), J. Roy. Soc. Arts, 1956, **105**, № 4992, 31—42 (англ.)

Содержание лекции автора, в которой освещены связь химии с возделыванием сахарного тростника, технологией его переработки, дальнейшее развитие тростниковосахарной пром-сти, использование сахара как сырья для хим. пром-сти и утилизации мелассы, багассы и фильтрпрессной грязи. Г. Бенин

53148. Выгодность использования сокового пара многокорпусной выпарной станции на сахарных заводах. Оммен, Сринивасан (Beneficial effects of bleeding vapour from multiple effects evaporators in sugar factories. Oommen T. T., Srinivasan K. Y.), Indian Sugar, 1956, **6**, № 5, 317—320 (англ.)

В связи с тем, что не все тростниковосахарные з-ды Индии используют соковые пары многокорпусной выпарной станции, приводятся известные положения о наиболее рациональном паротборе сокового пара из различных корпусов 4-корпусной выпарки и рассмотрено влияние этого отбора на производительность и поверхность нагрева тепловой аппаратуры. Г. Бенин

53149. Содержание воска в фильтрпрессной грязи различных тростниковосахарных заводов Индии. Мукхерджи (A survey of cane wax contents of press cakes from different sugar factories in India. Mukherjee S.), J. Scient. Soc., 1954, **3**, May, 7—9 (англ.)

Определено экстрагированием бензолом из воздушносухой грязи содержание воска в фильтрпрессной грязи 15 тростниковосахарных з-дов, применяющих сульфитационный способ очистки сока. Содержание воска, в зависимости от сорта тростника, способа работы, аппаратуры для фильтрации, климатич. условий и др., колебалось в пределах от 6,25 до 18,5% к весу абс. сухой грязи. Такие данные позволят более правильно установить место строительства з-да для получения воска из фильтрпрессной грязи. Г. Бенин

53150. Обработка оттеков «В» на сахарном заводе Трианон в 1955 г. Демаре (Traitement des égouts B a la sucrerie de Trianon durant la campagne 1955. Desmarais Roland), Rev. agric. et sucr. Ile Maurice, 1956, **35**, № 4, 189—191 (франц.)

Непрерывнодействующий сепаратор Вестфалия типа SKIG 10006 испытан для осветления оттеков «В» на сахарном з-де. Разбавленные до 60—70° Бр. и нагретые до 85° оттеки подвергались обработке в сепараторе и, затем, присоединялись к утфелю основного продукта. В результате повысился выход и доброкачественность основного продукта, сократилось время варки утфеля, улучшился процесс центрифугирования за счет снижения вязкости мелассы и снизилось кол-во мелассы и ее доброкачественность. М. Старосельская

53151. Новый завод по переработке арроурута в Вест-Индии. Лотон (New West Indian arrowroot factory. Lawton, Olwen), Food, 1956, **25**, № 301, 368—372 (англ.)

Описание оборудования и технологии произ-ва крахмала из арроурута. Особенностью процесса является поточный метод отделения крахмала от жидкой фазы на центрифугах и сушка крахмала в обогреваемых

паром сушилках вместо обычной сушки на воздухе. 90% продукции составляет пищевой крахмал, широко применяемый для произ-ва детских продуктов.

Т. Сабурова

53152. Современный способ производства муки крахмала из кассавы. **К ё й с о н** (The modern method of manufacture of cassava flour and starch. K u i z o n P o r f i r i o G.), Agric. and Industr. Life, 1956, **18**, August, 10 (англ.)

После отделения ботвы корни режут на куски и подвергают очистке в барабанных или кулачных мойках. Очищ. корни измельчают на пильчатых или перфорированных терках в тонкую кашку, из которой отмывают крахмал на двух последовательных ситовых аппаратах с отверстиями 0,147 и 0,074 *мм*. Крахмальное молоко, имеющее плотность ~3° Bé, сгущают до 22° Bé на непрерывно-действующих, быстроходных концентраторах. Далее крахмал обезвоживают на вакуум-фильтре до влажности 30—35%. Перед высушиванием к такому крахмалу добавляют сухой продукт, отчего влажность смеси снижается до 25%, вслед за чем смесь высушивают до влажности 11—12% и просеивают через нейлоновое сито с отверстиями в 0,11 *мм*. Сходящую с сит после отмывки крахмала мезгу, содержащую 67% влаги, высушивают предпочтительно на барабанных сушилках с 67% до 12% влаги и размалывают на быстроходной бичевой мельнице; применение обычных мельничных жерновов исключается, вследствие возможности попадания в продукт частичек песка. Муку просеивают через сито с отверстиями ~0,125 *мм* и упаковывают в мешки. Сходящие с сита волокнистые примеси клетчатки используются для набивки подушек. Смешиванием муки и крахмала в различных соотношениях получают обычно продукт с 20% последнего. Оборудование, соприкасающееся с измельченными корнями, следует изготовлять из нержавеющей стали, так как присутствующая в корнях синильная к-та при соприкосновении с солями железа будет окрашивать продукты в темно-синий цвет.

Н. Баканов

53153. Новое к проблеме явлений старения системы крахмал — вода. **С а м е к** (Neuere Beiträge zum Problem der Alterungserscheinungen von Stärke-Wasser-Systemen. S a m e c M.), Stärke, 1956, **8**, № 5, 107—109 (нем.)

Сообщаются предварительные результаты исследований процессов старения крахмальных р-ров. В работе использован метод M. Rebek'а с применением лейкооснования кристаллвиолетта, который при топохим. р-циях в присутствии кислотных атомных групп приобретает окраску, интенсивность которой и служит мерилом кислотности. Сделан вывод, что р-ция с лейкооснованием кристаллвиолетта указывает на кислую природу крахмала; при старении крахмальных р-ров изменяются CO-содержащие атомные группы и повышается кислотный характер р-ра. Слабая предварительная обработка крахмалистых в-в β-амилазой снижает или повышает ретроградацию, в зависимости от структуры этих в-в.

Н. Баканов

52154. Высушивание крахмала токами высокой частоты. **М а с, П и т е р м а т** (Le séchage de l'amidon par haute fréquence. M a e s E., P i e t e r m a a t F. P.), Rev. ferment. et inds aliment., 1956, **11**, № 2, 106—110 (франц.)

Высушивание образцов токами высокой частоты в лабор. практике дало положительные результаты. Пробы глютена были высушены за 10—12 мин., вместо 16 час. при 100—105°. При 15-минутном высушивании расхождение в анализах составляет 0,15%. Способ проверен на 50 образцах различных продуктов кукурузо-крахмального произ-ва (кукуруза сухая и замоченная, росток, крахмал, мезга, замочная вода, патока и глюкоза). Описаны примененная аппаратура и методика исследований. Образцы в 3 *г* высушивались в керамич. кюветах за 15 мин.; при содержании влаги >25% высушивание велось с 2—3-минутными интервалами. Параллельно определения влажности проводились с высушиванием в шкафу при 100° в течение 4,5 час. В результате > 400 определений установлено оптимальное время для высушивания образцов. Патоку высушить не удалось вследствие вспенивания и карамелизации.

Н. Баканов

53155. О растворах крахмала в четвертичных аммониевых основаниях. **Л и п а т о в а Г. В.,** Науч.-исслед. тр. Моск. текстильн. ин-та, 1956, **18**, 94—98

Изучена возможность применения в качестве р-рителя для крахмала водн. р-ра триметилэтиламмония. Установлено, что различные модификации крахмала имеют не только разный мол. вес, но и разную форму макромолекул. При растворении нативного крахмала в четвертичном аммониевом основании не происходит полного разрыва связей между макромолекулами, как при обычной тепловой клейстеризации.

Г. Новоселова

51156. Характеристика пектинов. **С а в у р** (Characterization of pectins. S a v u r G. R.), Indian Food Packer, 1956, **10**, № 4, 7—9 (англ.)

Исследованы пектины из различных видов растительного сырья Индии: из кожуры цитрусовых, культурных и диких яблок, груш, моркови, головок подсолнечника. Пектин получали на полузаводской установке экстрагированием в 0,5%-ной винной к-те. Представлены данные влажности, содержания пектина по пектату кальция, уроновых к-т, метоксилов, выходов и студнеобразующей способности пектинов. Испытаны различные реагенты для экстрагирования пектина (HCl, винная к-та, гексаметафосфат натрия). Пектин с лучшей студнеобразующей способностью получен экстрагированием винной к-той при pH 2,4—2,6. Из гуавы получены образцы низкометоксилированного пектина. Из яблочного пектина выделена пектиновая к-та, метилполигалактуронизид и получена галактуроновая к-та. Приведен состав продуктов гидролиза спиртового экстракта образцов пектина из 7 видов растительного сырья.

Л. Сосновский

53157. Изучение приготовления и очистки альгиновой кислоты электродиализом. I, II. Приготовление альгиновой кислоты двухкамерным способом. III. Приготовление альгиновой кислоты трехкамерным способом. IV. Обесцвечивание альгиновой кислоты хлором. **К о д з и м а** (アルギン酸の電解精製に關する研究. I, II. 二室電解透析法の實驗的檢討 III. 三室電解透析法によるアルギン酸の製造. IV. 鹽素ガスによる脱色及び脱色アルギン酸の電解精製に就て. 小島良夫), 日本水産學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. Scient. Fish., 1956, **21**, № 12, 1253—1256, 1257—1260; **22**, № 2, 104—107, 108—111 (японск.; рез. англ.)

I. В связи с трудностями получения очень чистой альгиновой к-ты (I) из *Eckloria cava* обычными методами сделана попытка получить I высокой степени чистоты электродиализом р-ра неочищ. альгината натрия (II), полученного экстракцией *E. cava*. Исследованы условия экстракции I из *E. cava*, выход и свойства. Экстракция 0,6%-ным р-ром Na_2CO_3 при 70° в течение 4 час. дает оптимальные результаты.

II. Р-р II, полученный из *E. cava* при оптимальных условиях подвергнут электродиализу с двумя камерами. I осаждается на аноде. Выход и чистота I близки к получаемым обычными методами, что указывает на бесполезность применения двухкамерного способа диализа для получения чистой I.

III. При электродиализе р-ра II трехкамерным способом с охлаждением водой I осаждается в средней

камере. После пропуска 5 *а-ч* расход электроэнергии составил 76,5 *квт-ч/кг*, а выход I 23%. Содержание золы в I < 1%, а общее содержание азота мало отличается от полученного при двухкамерном способе.

IV. Сравниваются два метода отбеливания р-ра II и уменьшения содержания азота — отбеливание пропусканием хлора и электролитич. отбеливание. Найдено, что 13 *л* газообразного хлора вполне достаточно для отбеливания 800 *мл* 1,25%-ного р-ра II. Отбеленный таким образом р-р II подвергают электродиализу трехкамерным методом. После пропуска 7,3 *а-ч* расход электроэнергии составил 169,8 *квт-ч/кг*, выход I 23%. При таком методе очистки содержание азота ⩾1%, но содержание золы 0,5%. Н. Любошиц

53158. Изучение метода выпаривания при производстве глюкозы. Хомбо (葡萄糖工業に於ける蒸發法の一考察. 本坊藏吉), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 1, 40—42 (японск.)

Описан метод выпаривания с применением тепловых компрессов для отходящего пара. Приведены примеры расчета расходов тепла и технич. энергии. Ким Су Ен

53159. Триозы кленового сиропа. Андервуд, Ленто, Уиллитс (Triose compounds in maple sirup. Underwood J. C., Lento H. G., Jr, Willits C. O.), Food Res., 1956, **21**, № 5, 589—597 (англ.)

Из кленового сиропа отгонкой с паром и хроматографией на колонке выделены карбонильные соединения, содержащие три атома С: глицериновый альдегид, редуктон, метилглиоксаль и ацетон, возможно обусловливающие вкус, запах и цвет кленового сиропа. Г. Новоселова

53160. Кленовый сироп. IX. Микроорганизмы, как причина преждевременной остановки струи сока, вытекающего из отверстий в клене. Нагски, Уиллитс (Maple sirup. IX. Microorganisms as a cause of premature stoppage of sap flow from maple tap holes. Naghski J., Willits C. O.), Appl. Microbiol., 1955, **3**, № 3, 149—151 (англ.)

Исследовано влияние роста микроорганизмов в 3 отверстиях, высверленных в кленах для добывания сока в период сокодвижения. Параллельно из 4-го контрольного отверстия сок собирался в ассептич. условиях. Появление бактерий в 1-м и 2-м выходных отверстиях наблюдалось через 3 недели, в 3-м отверстии— через 7 недель. Истечение сока из отверстий прекратилось соответственно через 4,5, 7 и 9,5 недель после сверления. Выход сока составил 34, 27 и 83% от возможного выхода за сезон. Кол-во бактерий к этому времени достигало 0,8—1,7 млн. в 1 *мл* сока. Истечение сока из контрольного отверстия не прекратилось через 11 недель. Опыт заражения отверстий микрофлорой подтвердил, что прекращение истечения сока зависит от развития микроорганизмов, а не от высушивания заболони. Часть VII см. РЖХим, 1956, 63526. А. Кононов

53161. Приготовление искусственного меда на основе рафинадного сахара. Усманов Х. У., Султанов А. С., Изв. АН УзССР, 1955, № 4, 41—49 (рез. узб.)

Разработан способ произ-ва искусств, меда, по составу близкого к натуральному. В автоклав с мешалкой загружают 300 *г* рафинадного сахара, 57 *мл* дистилл. воды и 12 *мл* разб. смеси к-т (2 *г* молочной, 2 *г* щавелевой, 0,2 *мл* HCl, уд. в. 1,19, и 30 *г* муравьиной к-т в 4 *л* воды). Герметически закрывают автоклав, нагревают смесь до 110° и выдерживают при этой т-ре 35 мин. Давление в автоклаве поднимают до 1,5 *атм.* Т-ру снижают до 90—100°. К инвертированному сахару добавляют 12 *мл* 10%-ного р-ра пищевой желатины, смесь тщательно перемешивают и, в случае необходимости, фильтруют через полотно. После охлаждения добавляют 0,003 *г* витамина В, 0,24 *г* аскорбиновой к-ты и медовую эссенцию и разливают в стеклянную тару. Выход 380 *г*. Г. Новоселова

53162 К. Крахмал: сырье, производство и применение. Бротлект (Starch: its sources, production, and usus. Brautlecht Charles Andrew, Rainhold; Chapman, 1954, 408 pp., ill., 12 doll., 80 sh.) (англ.)

53163 П. Установка для непрерывного выщелачивания растворимых веществ из твердых материалов, главным образом сахара из свекловичных хвостиков. Загродзкий (Urządzenie do wyługowywania w sposób ciągły substancji rozpuszczalnych z materiałów stałych a zwiaszcza cukru z ogonków buraczanych. Zagrodzki Stanisław) [Cukrownia «Szamotuły». Przedsiębiorstwo Panstwowe]. Польск. пат. 37651, 10.06.55

Диффузионный аппарат (ДА) представляет собою V-образную трубу, установленную под углом в 45°. Выщелачиваемый материал (свекловичная стружка) вводится в верхнее плечо трубы через загрузочную воронку, помещенную недалеко от изгиба, и передвигается с помощью сеток, укрепленных на бесконечной цепи. V-образная труба обогревается диффузионной жидкостью, которая последовательно проходит через многосекционную рубашку, поступает в верхний конец этой трубы. Готовый р-р отстаивают, чистый сок отбирают; загрязненный верхний слой нагревают и подают снова в ДА через загрузочную воронку вместе со стружкой. Высоложенную стружку отжимают на прессе и сок возвращают в ДА. В случае надобности ДА снабжается добавочными штуцерами для ввода и вывода р-ров. Приведена схема аппарата. Я. Штейнберг

53164 П. Способ проведения диффузии на свеклосахарном производстве без сточных вод. Шарейко (Sposób prowadzenia dyfuzji bez wód odpływowych przy otrzymywaniu cukru z buraków. Szarejko Roman) [Cukrownia Brześć Kujawski]. Польск. пат. 36452, 10.01.55

В последний диффузор, содержащий обессахаренную свекловичную стружку (СС), вводят чистую воду до заполнения соком первого диффузора, загруженного свежей СС. Затем содержимое последнего диффузора спускают и отделяют диффузионную воду от СС. Последнюю отжимают на прессах, полученную воду используют для промывки фильтр-прессов сока и ополаскивание диффузоров. Основную массу диффузионной воды (часть возвращают для промывки диффузора) после нагрева вводят в предпоследний диффузор в кол-ве, соответствующем кол-ву сока, направляемого в мерники. Приведен ориентировочный баланс использования воды. Я. Штейнберг

53165 П. Метод и аппарат для непрерывного противоточного выщелачивания твердого материала. Брюнихе-Ольсен (Process and apparatus for the countercurrent lixiviation of solid material. Brüniche-Olsen Henning Anton) [Aktieselskabet de Danske Sukkerfabrikker]. Пат. США 2713009, 12.07.55

Аппарат для непрерывного выщелачивания измельченного твердого материала представляет собой закрытую продолговатую емкость с вращающимся внутри шнековым транспортером. Лопасти шнека состоят из множества связанных друг с другом винтовых полос, идущих вдоль спиральной поверхности. Выщелачиваемый материал (ВМ) поступает через отверстие в одном из концов аппарата и, вращаясь, передвигается с помощью шнека к противоположному концу емкости, в котором имеется разгрузочное отверстие. Давление,

направленное под прямым углом к оси вращающейся массы, сильно уплотняет ВМ, оставляя его, однако, проницаемым для р-рителя. Секции, образуемые лопастями шнека, расположены симметрично в вертикальной плоскости относительно оси вращения. Это обеспечивает постоянную скорость вращения ВМ. Выщелачивающий агент поступает через устройство в разгрузочной части аппарата, движется противотоком под действием силы тяжести через секции ВМ и выводится в противоположном конце емкости. Форма лопастей обеспечивает возможность прохождения потока выщелачивающей жидкости. Л. Херсонская

53166 П. Способ очистки сахарных сиропов при помощи ионообменника (Verfahren zur Reinigung von Zuckersäften mittels Ionenaustauscher) [Licencia Találmányokat Ertékesitö Vállalat]. Швейц. пат. 302892, 17.01.55 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 8756 (нем.)]

Для очистки сахарного сиропа его пропускают через катионообменник, заряженный NH_4^+, и анионообменник, заряженный OH^-; образующийся NH_4OH удаляют; очищенный таким образом сироп пропускают через катионообменник, заряженный H; и вторично — через анионообменник, заряженный OH^-. Ионообменники подвергают регенерации. Б. Шемякин

53167 П. Способ отделения коллоидальных загрязнений и уменьшения содержания золы в сахаросодержащих жидкостях. Руссо, Поппер, Гутфельд (Verfahren zur Abscheidung kolloidaler Verunreinigungen und zur Herabsetzung des Aschegehalts zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Russo C. Blas, Popper Karel, Gutfeld Walter). Пат. ФРГ 942860, 9.05.56

Патентуемый способ, позволяющий получить, в частности из мелассы, дополнительное кол-во кристаллич. сахара, состоит в комбинировании: 1) электролитич. очистки с применением металлич. электродов, преимущественно алюминиевых, которая разрушает коллоидальную систему, 2) обработки подвергнутого предварительной очистке и отфильтрованного сока средствами для осветления (напр., активированным углем), и 3) последующей обработки р-ра ионообменниками, в частности синтетич. обменными смолами, удаляющими из р-ра неорганич. в-ва. Г. Таращанский

53168 П. Обработка студнеобразных отходов. Норман (Treatment of pectous waste. Norman Daniel P.) [New England Spectrochemical Lab.]. Пат. США 2727033, 13.12.55

Для извлечения ценных продуктов из студнеобразных отходов, содержащих воду и водорастворимые в-ва, применяют органич. р-ритель напр.: метанол, этанол, *н*-пропанол, изопропанол, *н*-бутанол, вторичный и третичный бутанол, *н*-амиловый спирт, изоамиловый спирт, ацетон, диоксан, метилацетон, метилэтилкетон, диацетоновый спирт и циклогексанон. Обработку продолжают до извлечения всей воды, содержащейся в отходах, и выделения водорастворимых компонентов. Я. Кантор

53169 П. Очистка и обессоливание агар-агара. Тжоа Си Лиан (Verfahren zum Reinigen und Entsalzen von Agar-Agar. Tjoa Sie Lian). Пат. ФРГ 925970, 4.04.55

Для очистки и обессоливания сырой агар, полученный из водорослей, тонко измельчают и промывают водой при ~20° в воронке, через которую снизу поступает, а сверху вытекает промывная вода. Массу центрифугируют для удаления влаги и сушат. В. Никифорова

53170 П. Способ непрерывной кристаллизации сиропов. Може (Sposob ciągłej krystalizacji syropów. Morze Józef). Польск. пат. 38157, 30.06.55

Патентуется аппарат для непрерывной кристаллизации сахарных сиропов. Сироп (конц. 80° Бр.) непрерывно протекает через многосекционный кристаллизатор (сосуд с перегородками), постепенно сгущается пропусканием нагретого воздуха до 100—120° и закристаллизовывается. К воздуху может быть добавлен водяной пар или газ (SO_2), способствующий осветлению сиропа. Аппарат работает при давлении, близком к атмосферному (до 0,2 *ати*). Приведена схема аппарата и описано устройство и способ работы. Я. Штейнберг

См. также: Катализатор для очистки сахарного сока 51793.

БРОДИЛЬНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова*

53171. К вопросу о методе определения стойкости дрожжей. Мича (Problematika a metody stanovení trvanlivosti droždí. Míča Bohumil), Kvasny průmysl, 1956, **2**, № 4, 81—83 (чешск.; рез. русск., нем.)

Дана сравнительная оценка различных методов определения стойкости дрожжей. Наиболее удобен и правилен метод определения стойкости прессованных дрожжей при 35° в чашках Петри. На два дня быстрее можно получить данные по стойкости дрожжей кондуктометич. методом. М. Плевако

53172. Разработка скоростного метода определения устойчивости прессованных дрожжей. Гужинская (Opracowanie szybkościowej metody oznaczania trwałości drożdży prasowanych. Górzyńska Jadwiga), Prace inst. i lab. badawcz. przem. roln. i spożywcz, 1956, **6**, № 2, 24—66 (польск.; рез. русск., англ.)

Выявлено отсутствие закономерной взаимосвязи между устойчивостью дрожжей при 35°, с одной стороны и при 40, 45 и 50°— с другой, а также наличие такой взаимосвязи с содержанием аминного азота и гликогена в дрожжах. Содержание аминного азота определяли методом Серенсена, гликогена — методом Дроздова (Мясная индустрия СССР, 1952, **5**, 72—74). Установлено, что устойчивость дрожжей при 35° составляет >96 час. при содержании аминного азота 2,32—6,5 *мг* на 100 *мл*; 96 час. при 6,5—9,8 *мг* на 100 *мл* и <96 час. при >10 *мг* на 100 *мл*. Обратная зависимость установлена в отношении содержания гликогена. Устойчивость >96 час. наблюдалась при >5% гликогена, 96 час. при 4—5% и <96 час. при <4%. Оба метода подлежат массовой производственной проверке. Г. Ошмян

53173. Изменение сульфгидрильных соединений и проницаемости клетки при сушке хлебопекарных дрожжей и их хранении. Ноткина Л. Г., Абезгауз Т. М., Запара Е. М., Тр. Укр. н.-и. ин-та пищевой пром-сти, 1954, **1**, 30—46

Общее кол-во сульфгидрильных соединений, содержащихся в дрожжах, в процессе сушки почти не изменяется. Меняется лишь кол-во легко извлекаемых из дрожжевых клеток растворимых сульфгидрильных соединений, главным образом глютатиона, выход которого из неповрежденных дрожжевых клеток затруднен. Высокая проницаемость клеточной оболочки сушеных дрожжей обусловливает полное извлечение йодредуцирующих в-в при воздействии водой в течение 30 мин. на сушеные дрожжи с 8,5% влажности; у дрожжей с влажностью 17% оболочка клеток имеет также полную проницаемость и водорастворимые соединения из них полностью извлекаются. При хранении сухих дрожжей йодредуцирующие в-ва уменьшаются только в том случае, если падает подъемная сила дрожжей: при этом происходит связывание SH-групп, которые при обогащении клетки водой вновь освобождаются;

не исключена возможность и частичного обратимого окисления SH-групп. Высокое содержание в сухих дрожжах легко извлекаемых сульфгидрильных соединений вызывает расплывание теста и снижает качество готового хлеба. М. Плевако

53174. Культивирование *Torula uticis* на отходах лимоннокислого брожения. II. Опыты в полузаводском масштабе. Леопольд, Фенцль (Die Züchtung von Torula utilis in Ablaugen der Citronensäuregärung. II. Erfahrungen über die Züchtung von Torula utilis in Ablaugen der Gärungscitronensäurefabrikation im halbtechnischen Maßstab. Leopold Heinrich, Fencl Zdeněk), Chem. Technik, 1955, **7**, № 10, 608—615 (нем.)

Описаны опыты культивирования пищевых дрожжей (Д) (*Torula utilis*) на р-рах сахара после удаления из них лимонной к-ты, продуцируемой *Aspergillus niger*. Для консервирования сброженных сиропов при перевозке применялось их подкисление или подщелачивание. При доставке кислых р-ров в железных цистернах отмечено повышенное содержание в р-рах Fe, плохо отразившееся на росте и качестве выращиваемых Д. Несмотря на это, выход Д и в этом случае превышал выходы, получаемые при культивировании Д на мелассе, отходах спиртовой пром-сти и на сульфитных щелоках. Часть I. см. РЖХимБх, 1956, 2352. А. Емельянов

53175. Перспективы развития производства спирта из непищевого сырья. Джалилов Х., План. х-во, 1956, № 6, 68—74

Рассмотрена экономич. целесообразность, пути и перспективы развития в СССР произ-ва гидролизного, синтетич. и сульфитного спиртов взамен технич. этанола из пищевого сырья. Г. Ошмян

53176. Современные картофелехранилища в спиртовом производстве. Фрей, Штрейт (Neuzeitliche Kartoffellagerung in Brennereibetrieben. Frey A., Streit A.), Branntweinwirtschaft, 1957, **79**, № 1, 1—6 (нем.)

Обоснована экономич. целесообразность пользования подвальными и амбарными картофелехранилищами, оборудованными гидравлич. транспортерами и вентиляционными установками. Приведены практич. указания по оборудованию хранилищ, режиму хранения картофеля, расходу воды и электроэнергии и затратам труда. Г. Ошмян

53177. Непрерывные варка, охлаждение и осахаривание спиртового сусла. Ватанабэ (酒精醪製造工程の連續化に就て. 渡邊博), 醱酵協會誌, Хакко кёкайси, J. Ferment. Assoc., 1956, **14**, № 6, 3—6 (японск.)

Описан метод непрерывного разваривания крахмалсодержащего сырья, осахаривания и охлаждения сусла в аппаратах, распространенных в США. Указаны преимущества этого метода: постоянный расход пара при разваривании, возможность экономии тепла при применении теплообменников, повышение выхода спирта. Приведены схемы аппаратов. Ким Су Ен

53178. Опыт работы по непрерывному развариванию крахмалистого сырья в распыленном виде. Бегма И. П., Яновский В. С., Дикий Н. Ф., Спирт. пром-сть, 1956, № 3, 30—31

При осуществлении на Мироцком спирт. з-де схемы непрерывного разваривания крахмалистого сырья успешно применены: мельничный размольный двухпарный станок (длина валков 1000 *мм*, окружная скорость размольного верхнего валка 6 *м/сек*, диам. валков 250 *мм*, рифли на валках — 14 ниток на дюйм с уклоном 12°) производительностью до 2800—3000 *кг/час* зерна (расход электроэнергии 8—10 *квт-ч*), а также паровой распылитель с диском типа ротора паровой турбины, который приводится в движение паром давлением 6 *атм*, направляемым на лопасти с двух сторон. Распылитель делает 700—950 об/мин. Наблюдения показали, что масса хорошо распыляется и сразу же охватывается струей пара, что улучшает ее разваривание. Получены хорошие производственные показатели. Описано устройство упрощенного станка для изготовления чешуйчатых сит для картофельной молотковой дробилки. Г. Ошмян

53179. Изучение спиртового сусла. I. О сбраживании спиртового сусла прессованными дрожжами. Ано (酒精醪に關する究研. 第1報.壓搾酵母による酒精醪の醱酵について. 阿野藤七), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Teconol., 1956, **34**, № 1, 33—36 (японск.; рез. англ.)

В полупроизводственных условиях изучено применение прессованных дрожжей для спиртового произ-ва, лучшие результаты (по выходу спирта) получены при использовании небольших кол-в дрожжей (0,5—2%). Выход спирта достигает ~89% от теоретич. при использовании прессованных дрожжей, полученных с выходом (на сахар мелассы) 39%, и составляет ~85% в случае применения дрожжей, полученных с выходом 117%. М. Плевако

53180. Изучение биохимической активности микроорганизмов. I. Этиловый спирт из сгущенного пальмового сока и мелассы. Хан, Наз, Чагатай (Studies in the chemical activities of micro-organisms. I — Ethanol from gur and molasses. Khan A. Waheed, Naz Zafar Igbal, Chughtai I. D.), Pakistan J. Sci., 1954, **6**, № 3, Pakistan J. Sci. Res. 88—91 (англ.)

Приведены данные по сравнительной оценке бродильной активности дрожжей *Saccharomyces cerevisiae* (2 расы) *Saccharomyces ellipsoideus* и *Saccharomyces carlsbergensis* при сбраживании в лабор. условиях 9—13%-ных сахарных р-ров, приготовленных из сахарозы, сгущенного пальмового сока и мелассы, с добавкой $(NH_4)_2SO_4$ и K_2HPO_4, при pH 4,0—4,5 и 26—29°. Наибольший выход спирта на всех средах получен при применении *S. ellipsoideus* 1911 с использованием за 8 дней 86—89% сахара, содержащегося в среде. Отмечено ускорение сбраживания сахаров дрожжами *S. carlsbergensis* и *S. serevisiae* при добавлении питательных солей. Приведены данные по составу мелассы и сгущенного пальмового сока из разных районов Пакистана. М. Плевако

53181. Изучение несбраживающихся сахаров. IX. Олигосахариды, синтезируемые из мальтозы *Schizosaccharomyces pombe*. Сибасаки, Асо (非醱酵性糖に關する研究・第9報・*Schizo Pombe* による糖類の轉移生成に就いて・柴崎一雄，麻生淸), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1954, **32**, № 10, 395—399, 38—39 (японск.; рез. англ.)

Изучен синтез олигосахаридов *Schizosaccharomyces pombe* из мальтозы, глюкозы, сахарозы и р-ра крахмала (промытые клетки дрожжей суспендировали в буферном р-ре мальтозы и реакционную смесь выдерживали 1—2 часа при 28—30°). Методом хроматографии на бумаге установлено, что из мальтозы (конц-ия 11,78% получено: сакебиозы 0,28 *г*, койябиозы 0,43 *г*, изомальтозы 1,50 *г*, панозы 0,33 *г*, декстрантриозы 0,37 *г* (в 100 *мл*). Часть VIII см. РЖХим, 1957, 46521. В. Г.

53182. Фазовое равновесие жидкость — пар в системе этиловый спирт — вода — хлористый кальций при атмосферном давлении. Добросердов Л. Л., Ильина В. П., Тр. Ленингр. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, **13**, 92—100

Описаны прибор и метод для определения равновесных составов динамич. способом. Установлено, что коэфф. летучести этанола (I) в присутствии $CaCl_2$ заметно возрастает, особенно при низких конц-иях I в жидкости, причем полностью нарушается азеотроп-

ная точка, что позволяет получить методами перегонки безводн. спирт. В пределах до 72 вес. % I в жидкой фазе т-ра кипения тройной системы ниже, а при более высоких конц-иях I — выше, чем системы без $CaCl_2$. Установлено, что в присутствии $CaCl_2$ парц. давление паров воды понижается, а паров I повышается. Г. Ошмян

53183. **Спиртометрия. П р и к к е н** (L'alcoolometria. P r i c k e n J.), Rassegna diritto e tecn. doganale e imposte fabbr., 1956, **5**, № 11, 661—678 (итал.)

Изложены теоретич. основы конструирования спиртомеров. Сопоставлены спиртометрич. шкалы разных стран. Приводится узаконенная в Бельгии таблица уд. весов водно-спиртовых смесей при 15° для крепости спирта 0—100 об. % с интервалами в 1%. Г. Ошмян

53184. **О необходимости унификации шкалы спиртомеров. Ш у л ь ц е - Б е р н д т** (Über die notwendige Vereinheitlichung der Graduierung von Aräometern in der Alkoholometrie. S c h u l t z e - B e r n d t), Branntweinwirtschaft, 1957, **79**, № 2, 20, 21, 23—25 (нем.)

В связи с необходимостью разработки единой международной шкалы спиртомеров в основу расчета шкалы рекомендуется принять данные Осборна и Фроста по уд. весу и коэфф. расширения водно-спиртовых смесей и градуировку спиртомеров в *г/мл* безводн. спирта при 20°. Г. Ошмян

53185. **Практическое значение факторов температуры и сжатия при приготовлении спиртных напитков. В а л ь т е р** (Temperatur und Kontraktion in ihrer praktischen Auswirkung bei der Herstellung von Spirituosen. W a l t e r E r i c h), Alkohol-Ind., 1957, **70**, № 3, 65—66 (нем.)

Обсуждено влияние сжатия и повышения т-ры при смешивании спирта с водой на объем и крепость получаемой смеси. Рекомендуется применение соответствующих таблиц при расчетах состава купажей спиртных изделий. Г. Ошмян

53186. **Определение наилучшего времени перегонки коньячного виноматериала. Н у ш е в** (Установиване на най-подходящо време за изваряване на конячния виноматериал. Н у ш е в И л и я Хр.), Лозарство и винарство, 1956, **5**, № 3, 154—158 (болг.)

Два года проводили опытные перегонки коньячных виноматериалов. Перегонки после января — февраля давали возрастающее кол-во эфиров в коньячном спирте, особенно после мая и достигли к октябрю следующего года 750 *мг/л* (т. е. на 200—250% выше, чем в спирте из молодого вина). Аналогично увеличивается и летучая кислотность. Кол-во альдегидов уменьшается с октября до мартовских перегонок, но затем увеличивается, достигая в октябре — ноябре следующего года 75—85 *мг/л* против 45—60 *мг/л* из молодого вина. Кол-во высших спиртов и фурфурола не зависит от времени перегонки. Наилучшую дегустационную оценку получили спирты, перегнанные с ноября по март, спирты, полученные до мая, были хуже, но не плохие. Перегонки после мая и до октября имели неприятный вкус и букет старого вина. После 3-летней выдержки наилучшими были спирты, перегнанные с ноября по март. И. Скурихин

53187. **Созревание и старение ликера и коньяка. Ф а р о г о, Р о м а н** (Maturizarea şi învechirea lichiorului şi a coniacului. F a r a g o S t e f a n, R o m a n E m i l), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 9, 31—32 (рум.)

Для сокращения длительности созревания и старения ликера и коньяка до 10—14 суток рекомендуется обработка их (или ректификованного спирта, идущего на их изготовление) твердыми или жидкими препаратами серебра с последующим содержанием в глазированных керамич. или металлич. эмалированных резервуарах. А. Марин

53188. **Изучение искусственного сакэ (из сои). II. Расщепление обезжиренных соевых бобов бактериальной протеазой. III. Ферментативное расщепление белков обезжиренных соевых бобов бактериальной протеазой. С а к а м о т о** (第2報. 細菌 *protease* に依る脫脂大豆蛋白の消化に就ていゝ合成清酒に關する研究. 第3報.脫脂大豆蛋白の酵素消化に就いて坂本政義),醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment Technol., 1955, **33**, № 4, 145—152; № 6, 251—255 (японск.; рез.)

Установлены оптимальные условия расщепления азотсодержащих в-в обезжиренных соевых бобов бактериальной протеазой. При 38—40° и pH 6,5—7 в-ва, расщепленные протеазой, содержали 71,2% общего кол-ва азота. Активность протеазы заметно снижается при повышении конц-ии спирта и снижении т-ры среды до 5°, при 90° фермент нестоек. Аминокислотный состав протеазного гидролизата подобен составу продукта расщепления риса под влиянием *Aspergillus orysae*. Кол-во свободных аминокислот возрастает при предварительном выдерживании субстрата в течение 10 мин. при 100° в присутствии неорганич. солей и пятикратного кол-ва воды. Бактериальная протеаза легко расщепляет альбумин и глобулин соевых бобов, но с трудом гидролизует глутелин. Методом хроматографии на бумаге были обнаружены 17—20 видов аминокислот, причем в продуктах расщепления альбумина почти не обнаружено аспарагиновой к-ты и пролина. Часть I см. РЖХим, 1957, 6483. Г. Ошмян

53189. **Изучение пригодности отдельных составных частей сырья для производства саке. III. Изучение пригодности сырья для изготовления японского койи. Т о ё д з а в а, Й о н э д з а к и** (清酒釀造工業に於ける原料利用率に關する研究. 第3報. 製麴工程に於ける原料利用率. 豊澤誠, 米崎治男), 醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1953, **31**, № 11, 453—455 (японск.; рез. англ.)

Сырьем для произ-ва японского койи является лущеный пропаренный рис и препарат *Asp. oryzae*. В процессе произ-ва койи кол-во углеводов, содержащихся в пропаренном рисе, уменьшается прямо пропорционально кол-ву получаемой культуры гриба. Потери общего N через 35—40 час. достигают 4—6%. Кол-во жиров, напротив, возрастает с развитием плесени. Часть II см. РЖХим, 1957, 46538. В. Гурни

53190. **Исследования роли фосфорных соединений при производстве сакэ (4). Фракции фосфорных соединений риса для сакэ. М о р и, В а т а н а б э** (清酒釀造に於ける燐成分の形態に關する研究. 第4報. 酒造用米の酸溶性燐及び燐分劃定量について. 森太郎, 渡邊和夫), 醗酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 11, 530—532, 36—37 (японск.; рез. англ.)

Фосфорные соединения риса были подразделены на фракции: кислоторастворимая, липидная и нуклеиновая. Кислоторастворимая фракция экстрагируется в течение 30 мин. при 0°, а для ее экстракции совместно с нуклеиновой фракцией требуется 2-часовое кипячение в воде. Часть 3 см. РЖХим, 1957, 17546. Г. Ошмян

53191. **Опыты по предотвращению потемнения барды сакэ. М у т о, К а м э д а** (黒粕の簡易予知法と酸及び亜硫酸鹽の防止效果について. 武藤 [illegible], 龜山芳雄), 日本釀造協會雜誌, Нихон дзёдзо кёкай дзасси, J. Soc. Brew., Japan, 1956, **51**, № 10, 58—56 (японск.; рез. англ.)

Изучено влияние к-т и сульфитов на потемнение барды сакэ. Наиболее эффективно предотвращал потемнение барды бисульфит калия. Г. Ошмян

53192. **Производство глицерина из мелассы путем брожения. П о л я к** (Produkcja gliceryny fermentacyjnej z melasu. P o l a k F e l i k s), Przem. spożywczy, 1956, **10**, № 3, 108—112 (польск.; рез. русск., нем.)

Обсуждены пути и способы использования мелассы, в частности для произ-ва глицерина путем брожения. Рассмотрена возможность отделения глицерина от перебродившей массы методом адсорбции, во избежание трудоемкого процесса перегонки. Библ. 25 назв.
A. Hulanicki

53193. Ячмень и качество пива. Сильвиньи (Orges et qualités de la bière. V-me Congrès international de l'European brewery convention. Szilvinyi A. v.), Petit J. brasseur, 1955, **63**, № 2549, 409—410 (франц.)

Два сорта ячменя выращивались в совершенно одинаковых условиях с внесением различных удобрений. В каждом случае выделяли белки в различной степени зрелости зерна. Определялись фракции: глобулин, гордеин, глутелин, остаточный белок, растворимый в 1%-ной щелочи, и остаточный, нерастворимый белок. Установлено, что содержание глобулина в значительной степени зависит от удобрения. Содержание гордеина нарастает во всех фазах и незначительно зависит от удобрения. Глутелин практически постоянен в продолжении всех фаз созревания.

Отношение гордеин : глутелин + остаточный белок $\geqslant$1,0 для легко разрыхляемого ячменя. При $<$1,0, ячмень плохо растворяется и дает в большинстве случаев опалесцирующее сусло.
Е. Кержинская

53194. Кондиционирование воздуха в солодовне. Билек (Klimatisace sladovny. Bílek V.), Kvasný průmysl, 1956, **1**, № 11, 246—247 (чешск.; рез. русск.)

Расчет кол-ва тепла, выделяемого ячменем при хранении, прорастании и осахаривании, указывает на необходимость расхода холода для понижения т-ры и конденсации пара. Рациональна установка под потолком холодильной системы, дающей нисходящий поток воздуха.
Е. Стефановский

53195. О приготовлении типичного темного солода и пива. Глёцль (Ueber die Herstellung typischer dunkler Malze und Biere. Gloetzl J.), Brauerei, 1956, **10**, № 51—52, 323—326 (нем.)

Рассмотрены особенности приготовления темного солода и пива. Рекомендуются: тонкокожурные высокобелковые ячмени, разрыхление до 45—46%, при проращивании 2-кратное схватывание солода после 5-го и 7-го дней ращения, отсушка подвяленного солода при 103—106° $\geqslant$3—3,5 час. при начальной влажности 20—25%, чтобы к началу поджаривания он содержал 8—10% воды. Затирание солода при изготовлении сусла проводят с 3 отварками, но иногда делают 1 и 2 отварки или простое настаивание. Для получения начального сусла 18—20° Bé выдерживают соотношение солода к воде равное 1 : 3 или 1 : 3,5. Время главного брожения у темных сортов пива короче, чем у светлых: т-ра брожения слегка повышена $\leqslant$9,5°. Выдержка в течение 2—10 недель в зависимости от сорта пива. При разливе пива в бочки его не фильтруют, бутылочное фильтруют.
П. Буковский

53196. Применение мембранных фильтров в лабораториях пивоваренных заводов. Хас (Use of the membrane filter in the brewing laboratory. Haas Gerhard J.), Wallerstein Labs Communs, 1956, **19**, № 64, 7—22 (англ.; рез. франц., исп.)

Описывается несколько типов фильтрующих устройств из стекла и нержавеющей стали, а также техника фильтрации и метод оценки полученных результатов. После фильтрации проб через мембранные фильтры (МФ) последние переносят непосредственно на культуральную среду, на которой и проращивают. Микроорганизмы, задержанные на МФ, получают питательные в-ва путем их диффузии через мембрану. Хороший рост на МФ дают дрожжи и *Pediococcus cerevisiae*, но роста *Lactobacillus pastorianus* получить не удавалось. Выращенные микроорганизмы можно учитывать количественно. Проросшие фильтры фиксируют 0,1%-ным водн. р-ром краски «виктория синяя». Фильтрацию через МФ применяют с хорошими результатами при анализе воздуха и на всех этапах пивоваренного произ-ва. Метод пригоден для анализа готового пива, проверки эффективности пастеризации и оценки качества фильтрации пива.
А. Жвирблянская

53197. Определение вредителей пивоваренного производства в воде и в вымытых бутылках. Винке (Über den Nachweis von bierschädlichen Organismen in Wasser und gereinigten Flaschen. Wienke E.), Brauwelt, 1956, **B 96**, № 30, 496—499 (нем.)

Обсуждаются существующие методы биологич. производственного контроля воды и качества мойки бутылок. Для колич. и качеств. определения обсемененности применяется посев 1 *мл* пробы на поверхности или в толщу питательной среды и метод фильтрации проб через мембранные фильтры с последующим их проращиванием. В 1 *мл* воды допускается содержание 100 микроорганизмов при отсутствии патогенных форм; важное значение при этом имеет отсутствие вредных для пищеварения микробов: длинных палочек, кокков, диких дрожжей. Опыты показали, что при использовании мембранных фильтров прорастают лишь аэробные формы, в то время как посев в толщу среды делает возможным рост и анаэробов. Оба метода дополняют один другой, причем второй является важнейшим, поскольку в пиве встречается большое кол-во анаэробов. Для контроля качества мойки бутылок их заливают определенным кол-вом стерильной воды, встряхивают в течение 5 мин. и делают высев. Проверка 16 образцов смыва показала, что на стенках вымытых бутылок остаются жизнеспособные кокки. Лучшей питательной средой для обнаружения вредных для пивоварения бактерий является агар на дрожжевой воде.
А. Жвирблянская

53198. Безалкогольные напитки, содержащие кофеин. II. Определение кофеина и фосфорной кислоты. Хаман (Coffeinhaltige Erfrischungsgetränke. II. Mitteilung. Die Bestimmung des Coffeins und der Phosphorsäure. Hamann Volker), Z. Lebensmittel-Untersuch. und Forsch., 1954, **98**, № 3, 213—218 (нем.)

40 *мл* напитка нагревают в мерной колбе на 60 *мл* для удаления CO_2, добавляют 4 *мл* 40%-ного р-ра $CuSO_4$ и 4 *мл* н. NaOH, доводят объем до метки (можно добавить 1—2 капли петр. эф. для удаления пены), взбалтывают и фильтруют. 40 *мл* фильтрата переносят в делительную воронку с 5 *мл* $CHCl_3$, добавляют по каплям 1 *мл* 5%-ного р-ра $KMnO_4$, 3 *мл* свежеприготовленного 10%-ного р-ра $FeSO_4$ и 0,3—0,5 *мл* H_2SO_4 (уд. в. 1,35) и оставляют на 15 мин., после чего экстрагируют 4 раза 10 *мл* и 1 раз 15 *мл* $CHCl_3$. Отфильтрованный экстракт переносят в колбу Кьельдаля, выпаривают р-ритель на водяной бане и определяют азот по Кьельдалю с титрованием 0,01 н. HCl. Содержание кофеина в 100 *мл* лимонада (кол.-во *мл* 0,01 н. HCl$\times$ $\times$0,4853$\times$100)/26,6. Содержание P_2O_5 определяют одним из способов, предложенных Рейкардом (Z. Untersuch. Lebensm., 1943, **85**, 158—164), для вина и виноградного сока. При анализе 13 торговых сортов лимонада получены следующие результаты: d_{20} 1,0401—1,0453; pH с CO_2 2,42—4,01, без CO_2 2,41—3,92; содержание кофеина 3,78—18,29 *мг*/100 *мл*; H_3PO_4 (в пересчете на P_2O_5) 0—54,17 *мг*/100 *мл*. Часть I см. РЖХим, 1956, 5618.
Э. Тукачинская

53199. Современные способы получения виннокаменной кислоты из отходов, содержащих винный камень. Асеро-Саэс (Estado actual de la obtección de ácido tartárico a partir de las heces tartáricas residuales. Acero Sáez Eduardo), Ion 1955, **15**, № 173, 745—755; 1956, **16**, № 175, 80—86 (исп).

Обзор современных способов получения виннокаменной к-ты. Описана технология кристаллизации к-ты. Библ. 19 назв. И. Гонсалес

53200. **Дифференцирование уксусов во Вьетнаме (Искусственные уксусы. Вьетнамские и импортные спиртовые уксусы. Винные уксусы). Ришар, Планьоль** (Différenciation des vinaigres au Viet-Nam (Vinaigres artificiels. Vinaigres d'alcool vietnamiens et d'importation. Vinaigres de vin. Richard C., Plagnol H.), Inds aliment. et agric., 1956, **73**, № 11, 787—788 (франц.)

Предлагается пользоваться для дифференцирования уксуса различного происхождения показателями: pH, нелетучих, к-т, сухого экстракта, перманганатного числа окисления и содержания спирта и ацетона. Приводятся показатели различных видов уксуса. Г. Ошмян

53201. **Потенциометрическое определение кислотности некоторых пищевых продуктов. Пшибыльский, Парыс** (Potencjometryczne oznaczanie kwasowosci niektorych artykułov żywności. Przybylski Edmund, Parys Janina), Roszn Państw zakł. hig., 1955, **6**, № 2, 119—140 (польск.; рез. русск., англ.)

Потенциометрическое титрование р-ром NaOH применено для определения загрязнения уксусной к-ты неорганич. к-тами, а также кислотности вина, пива, муки и суррогата кофе с рабочими хингидронным или стеклянным электродами и сравнительным каломельным. З. Ф.

53202. **Вклад советской биохимии в теоретическое обоснование технологии шампанских вин. Шептилич** (Aportul biochimiei sovietice la fundamentarea teoretică a tehnologiei vinurilor spumoase. Septilici Georgeta), An. Rom.-Sov. Ser. agric., 1956, **10**, № 5, 93—110 (рум.)

Обзор трудов советских биохимиков, освещающих биокаталитич., хим. и физ.-хим. процессы, происходящие при произ-ве натуральных шампанских вин и при искусств. введении в них CO_2. Библ. 26 назв. А. Марин

53203. **Опыты применения в виноделии дрожжей в порошке. Пьери, Контини** (Prove di vinificazione con lieviti «liofilizzati». Pieri G., Contini L.), Riv. viticolt. e enol., 1955, **8**, № 10, 347—351 (итал.)

Культурные дрожжи обращаются в торговле в трех видах — жидкие культуры, гранулированные и на агаре. Эти виды культур требуют пересева или соблюдения сложной микробиологич. техники. Для удобства перевозки, применения на местах и оживления предложена культура дрожжей в порошкообразном состоянии. Обращение в порошок производится сублимацией—замораживанием и выпариванием среды при разрежении. Эти культуры физиологически анормальны и требуют довольно легкой операции по регенерации. Сушеные дрожжи приготовлялись по способу Гальзи и Дюпона. Штаммы дрожжей и вид — *Saccharomyces ellipsoideus* были получены из Ин-та Пастера. По заключению, такие дрожжи сохраняются дольше других видов культур, но приготовление разводки требует более продолжительного времени (4 суток). При сбраживании ими виноградного сусла, спирта образуется меньше, а кислотность получаемого вина больше. Применение таких дрожжей целесообразно в отдельных случаях, напр. при отсутствии природных дрожжей или культур на агаре. Н. Простосердов

53204. **Селекция винных дрожжей, устойчивых к SO_2, и применение их при сбраживании сульфитированных соков. Минарик** (Selekcia SO_2— rezistentných vínnych kvasiniek a ich použitie pri kvasení sírených muštov. Minárik Erich), Kvasný prumysl, 1956, **2**, № 8, 183—186 (словацк.; рез. русск., нем., англ., франц.)

При сульфировании соков получаются различные соотношения кол-в SO_2 и недиссоциированной H_2SO_3 в зависимости от pH, что необходимо учитывать ввиду ингибирующего действия SO_2 на дрожжи. Е. Плевако

53205. **Механизм образования медного касса в белых столовых винах. 1. Зависимость изменений окислительно-восстановительного потенциала на образование медного касса. Джослин, Лактон** (Mechanism of copper casse formation in white table wine. 1. Relation of changes in redox potential to copper casse. Joslyn M. A., Lukton A.), Rood Fes., 1956, **21**, № 2, 384—396 (англ.)

Показано, что добавление в вино Fe в пределах 4,6 до 10 *мг/л*, SO_2 в кол-ве 333—500 *мг/л* не влияет на ОВ-потенциал (Eh) и возникновение касса (К). При содержании Cu 0,5 *мг/л* К нет, но К появляется при увеличении содержания Cu до 3 *мг/л* и выше. К возникает при Eh = 295+10 *мв* (при pH 3,30). Добавление комплексообразующего агента — этилендиаминотетраацетата (препарат «Версен») ведет к резкому снижению Eh и подавлению К. При уменьшении pH на 1,0 Eh вина возрастает на 69 *мв*. Добавление коллоидов, крахмала, пектина, казеина желатины, глюкозы, фруктозы, этанола, фосфатов, цитратов, малонатов не влияет на Eh, при котором появляется К. Изменение содержания SO_2 от 100 *мг/л* до 300 *мг/л* также не отразилось на потенциале образования К. Дневной свет вызывает более быстрое падение Eh и более раннее возникновение К, чем темнота. Авторы полагают, что происходят фотохимич. р-ции, ведущие к появлению восстановителей. в анаэробных условиях Eh возрастает, а К уменьшается. При низких т-рах интенсивность и скорость возникновения К меньше, чем при высоких. И. С.

53206. **Болезни вин, содержащих остаточный сахар. Заллер** (Biologische Gefahren für Weine mit Restzucker. Saller Walter), Österr. Weinzettung, 1956, **11**, № 8, 50 (нем.)

Рассмотрены причины наличия в вине остаточного сахара: неполное сбраживание сахара вследствие слишком высокого его содержания в сусле и прекращение брожения добавлением SO_2, охлаждением или обеспложивающим фильтрованием. Для вин, содержащих остаточный сахар, большую опасность представляют; 1) кислотопонижающие бактерии, вызывающие помутнение вин с небольшим содержанием SO_2, при длительной выдержке их при повышенной т-ре. Для устранения помутнения рекомендуется фильтрация; 2) бактерии ожирения, развивающиеся в молодых, мало проветренных винах. Вино становится тягучим и при переливании вытягивается в длинные нити. Для борьбы с этим заболеванием рекомендуется переливка вина с сильным проветриванием в хорошо закуренные бочки. О. Захарина

53207. **Обработка углекислотой вин, имеющих сероводородный запах.**— (Behandlung böcksernder Weine mit Kohlensäure.—), Österr. Weinzeitung, 1956, **11**, № 10, 62 (нем.)

На основании проведенных опытов предложено вводить CO_2 в вина с запахом сероводорода. При этом запах полностью исчезает, а вино сохраняет свои органолептич. свойства. Описана техника обработки. О. Захарина

53208. **Применение метода Пено для определения общих эфиров в портвейнах. Пиментел-Диаш** (Le dosage des éther-sels totaux dans le vin de Porto Application de la méthode de E. Peynaud. Pimentel Dias Maria Angela), Bull. Office internat. vin, 1955, **28**, № 298, VII Congrès intern. vigne et vin, 316—324 (франц.)

Изучена возможность применения метода Пено для

определения общего содержания эфиров в портвейнах. Метод Пено без изменений к портвейнам неприменим. Необходимо: а) для осветления вина применять ацетат свинца (вместо ацетата ртути) с последующим удалением избытка Pb насыщ. р-ром Na_2SO_4 и б) уменьшить объем пробы до 30 *мл* (вместо 150 *мл*). Метод не дает возможности судить о качестве вина по содержанию эфиров. Подтверждены теоретич. выводы Бертло и эксперим. данные Пено о том, что в винах кислых эфиров всегда больше, чем нейтральных. Н. Простосердова

53209. **Наблюдения при производственном биологическом контроле бутылок для вина и виноградного сока.** Люти, Хагнауэр (Beobachtungen bei der betriebsbiologischen Kontrolle von Wein-und Süssmostflaschen. Lüthi H., Hagnauer W.), Schweiz. Z. Obst-und Weinbau, 1955, **64**, № 26, 517—525 (нем.)

Показана необходимость обработки бутылок при ⩾90°. Рассмотрены типы моечных машин. Предыдущее сообщение см. РЖБиол., 1956, 48177. Ф. А.

53210. **Исследования качества основных банатских вин урожая 1955 г. Драгомир, Петряну** (Cercetări privind calitatea principalelor tipuri de vin din banat în anul 1955. Dragomir Cornel, Petreanu Florica), Grădina, via şi liveda, 1956, **5**, № 11, 50—56 (рум.)

Исследованы условия выращивания в Банате разных сортов винограда и органолептич. и физ.-хим. свойства изготовленных из них вин в 1955 г. Виноград сорта Маярка дал урожай 10000 *кг/га*, сок его содержал 187 *г/л* сахара, вино имело кислотность 4,18—5,76 *г/л* и содержало 10,09—10,79% спирта; сорта Кряца соответственно 6000, 200, 4,63—5,76 и 10,79—12,23; сорта Штейншиллер — 7000, 173, 4,75 и 9,83; сорта Кадарка — >4000, 178, 5,16 и 11,77; сорта Крупный Бургунский — >3500, 212, 4,72 и 11,68. Вина имеют среднее качество, но в купажах намного улучшаются, особенно ценен для купажей виноград сорта Крупный Бургундский. Исследовались и другие вина (Мускат Оттонель, Каберне Совиньон, Итальянский Рислинг), для которых почва Баната менее благоприятна, они изготовляются в малых кол-вах, но ценны для купажей. А. Марин

53211. **Химический состав вин зоны Этны. Барбагалло** (Studio sulla composizione chimica dei vini dell'Etna. Barbagallo Luigi), Riv. viticolt. e enol., 1955, **8**, № 10, 339—346 (итал.)

Исследовалось содержание железа и его формы в 42 образцах вин зоны Этны. Приводятся результаты исследований по уменьшению содержания в вине разных форм железа при охлаждении вина для выделения винного камня в производственных условиях. Н. Простосердов

53212 К. **Микроорганизмы в бродильной промышленности. Изд. 7-е, полностью перераб. Перев. с датск. Йёргенсен** (Mikroorganismen der Garungsindustrie. Jørgensen Alfred. 7. vollst. neubearb. Aufl. Übers. aus dem Dänisch. Nürnberg, Carl, 1956, XI, 563 S., 38 Bl., 56. DM) (нем.)

53213 Д. **Советские медовые вина. Попова Е. Е.** Автореф. дисс. канд. техн. н. Моск. ин-т нар. х-ва, М., 1956

53214 П. **Способ ведения дрожжевого брожения. Куд, Лихолап, Предитис** (Sposób prowadzenia fermentacji drożdżowej. Kud Edward, Licholap Stanislaw, Prieditis Wiswaldis) [Nardodrzańskie Zakłady Przemysłu Drożdżowego]. Польск. пат. 37400, 15.04.55

При периодич. или непрерывном отборе из чана дрожжевой массы оставляют в чане заранее вычисленное кол-во сухой массы дрожжевых клеток (ДК), обеспечивающее максим. прирост кол-ва ДК за единицу времени. Для расчета оптимального кол-ва ДК в чане и наиболее выгодного режима отбора ДК из чана приведены 5 ур-ний, калибровочная кривая и примеры, иллюстрирующие их применение. Г. Ошмян

53215 П. **Производство уксуса** (Manufacture of vinegar) [British Vinegars, Ltd]. Англ. пат. 727039, 30.03.55

При произ-ве уксуса окислением спиртовой жидкости уксуснокислыми бактериями воздух вдувают под давлением, по крайней мере на последней стадии окисления. Скорость аэрации увеличивают по мере размножения бактерий, повышая при этом давление, чтобы сохранить по возможности постоянный объем воздуха или O_2, проходящего через р-р в заданное время, для предотвращения или ограничения вспенивания. Для разрушения пены к жидкости может быть добавлен силикон или смазка, а также использованы механич. или электрич. устройства. Окисляемый р-р состоит из смеси $^2/_3$ солодовой бражки и $^1/_3$ уксуса, полученного предыдущим окислением. Пример. Цилиндр из нержавеющей стали с нижней винтовой крышкой наполняют на $^3/_4$ спиртовой жидкостью, уксуснокислыми бактериями или уксусом предыдущего окисления (для затравки) через трубку и впускной клапан верхней винтовой крышки, которую затем завинчивают. Воздух нагнетают через трубку с регулирующим вентилем, соединенную с нижней винтовой крышкой. Воздух распределяется спец. аэратором и, пройдя сквозь толщу р-ра, поступает в вертикальный холодильник, соединенный с верхней крышкой цилиндра и снабженный отводной трубкой с регулирующим вентилем. В. Гурни

См. также: Дрожжи 16395Бх. Промышленные ферменты 17143Бх, 17146Бх. Содержание витаминов и др. азотистых в-в в сусле и винах, 17147Бх, 17148Бх. Летучие альдегиды чая 17152Бх.

ПИЩЕВАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

Редакторы *А. М. Емельянов, Г. А. Новоселова, А. Л. Прогорович*

53216. **Техника в пищевой промышленности. Уайтлок** (The engineer in the food industry. Whitelock G.), Scott. Electr. Engr, 1956, **27**, № 11, 766, 768, 770, 772, 774, 776, 778 (англ.)

Показано внедрение современной техники в пищевую пром-сть на примерах молочных з-дов и мельниц. Приводится подробное описание технологии произ-ва пастеризованного молока и пшеничной муки. Рассмотрено оборудование этих произ-в и контрольно-измерительная аппаратура. А. Емельянов

53217. **Измерение и регулирование сложных производственных параметров в пищевой промышленности. Скарлетт** (Measurement and control of the more difficult process variables. Scarlett Wm. J.), Food Technol., 1956, **10**, № 12, 584—588 (англ.)

Обзор современных усовершенствований в методах измерения и регулирования непрерывных производственных процессов с точки зрения возможностей и перспектив применения их в произ-ве пищевых продуктов. В частности, рассматриваются возможности применения: 1) радиоактивных в-в с низкой интенсивностью излучения: 2) колориметров или фотометров для сравнения цвета, напр. р-ров сахара, цвета и степени помутнения пива и пр.; 3) ультразвуковых колебаний для измерения вязкости различных продуктов.

Рассматривается возможность применения рефрактометра не только для исследования сравнительно прозрачных жидкостей. Приведены принципиальные схемы соответствующих установок и теоретич. основы их применения. С. Светов

53218. Значение коллекции чистых культур для переработки сельскохозяйственных продуктов. Джэксон (Rôle d'une collection de cultures dans l'utilisation des produits agricoles. Jackson Richard W.), Inds. aliment. et agric., 1957, **74**, № 1, 19—25 (**франц.**; рез. англ.)

Обзор различных областей применения микроорганизмов в пищевой пром-сти, в частности в произ-ве витаминов B_2 и B_{12}, лимонной к-ты, декстрана и в анализе пищевых продуктов на содержание аминокислот, антибиотиков, витаминов и других в-в. А. Емельянов

53219. Достижения пищевой технологии в США.— (Food technology development in the U. S. A.—), Food, 1956, **25**, № 295, 120—121, 128 (англ.)

После двухгодичного испытания применяется новый способ отбеливания муки ClO_2 в виде «ледяного блока». Фирмой Sterwin Chemical Inc. выпускается спец. оборудование для этого способа, названного «Hy-Cure». Покрытие мяса воском погружением отрубов мяса или тушек дичи в расплавленную массу производят перед замораживанием этих продуктов для предупреждения усушки. По удалении восковой оболочки после месячного хранения мясо остается красным и сочным. Изменение содержания аскорбиновой к-ты (I) использовано для оценки условий холодильного хранения продуктов. Спаржа, кочанная и цветная капуста, шпинат, зеленые бобы и горох в течение 4, 8 и 12 месяцев хранились при —12, —18 и —29°. Оказалось, что хранение овощей при —12° значительно снижает содержание I. Напр., в цветной капусте с начальным содержанием I 78 *мг*/100 *г* продукта через 4, 8 и 12 месяцев хранения его осталось соответственно 70, 30 и 10%. Вырабатываются стандартные смеси для быстрой домашней выпечки хлеба. А. Орлов

53220. Пути и цели химии пищевых продуктов в Германии. Бергнер (Putevi i ciljevi kemije prehranbenih proizvoda u Njemačkoj. Bergner K.), Tehnika, 1955, **10**, № 3, 425—427 (сербо-хорв.; рез. нем.)

53221. Промышленное замораживание пищевых продуктов. Крейцтрегер (Das Einfrieren von Lebensmitteln in der Industrie. Kreitzträger), Kälte, 1957, **10**, № 2, 49—50 (нем.)

Приводится описание тоннельной морозилки и плиточного аппарата для контактного замораживания при —35°. А. Емельянов

53222. О быстром охлаждении и замораживании пищевых продуктов. Яспер (Wirtschaftliche Gesichtspunkte beim Einsatz von Kühl- und Gefrieranlagen in der Lebensmittelindustrie. Jasper W.), Technik, 1956, **11**, № 12, 849—856 (нем.)

Описаны опыты быстрого охлаждения и замораживания свинины, говядины, сливочного масла и рыбы в тоннельных камерах охлаждения и замораживания. Приводятся кривые скорости охлаждения продуктов, основные параметры процесса и схематич. чертежи охлаждающих устройств. А. Емельянов

53223. Лиофилизация. Канетта (La liofilizzazione. Canetta Eliano), Ingegneria chim., 1955, **4**, № 4, 9—14 (итал.)

Изложены теоретич. основы и промышленное применение консервирования скоропортящихся в-в в пищевой, фармацевтич. и других отраслях пром-сти путем лиофилизации (сублимация воды в глубоком вакууме из замороженных в-в при т-ре от —30° до —40°). Описана применяемая современная аппаратура и процесс ее работы. А. Марин

53224. Общие соображения о сушке пищевых продуктов. Ленигер (I Allgemeine Betrachtungen über das Trocknen von Lebensmitteln. Leniger H. A.), Ingenieur (Nederl.), 1957, **69**, № 2, Ch. 1—Ch. 12. Discuss., Ch. 12 — Ch. 14 (нем.)

Значение сушки для пищевой пром-сти, сушка как процесс консервирования, условия сушки и конечная влажность продуктов, сравнение сушки с другими способами консервирования, давление паров в пищевых продуктах, типы пищевых продуктов с точки зрения их поведения при сушке. А. Емельянов

53225. Применение β- и γ-лучей и радиоактивных изотопов в пищевой промышленности. Герман (Die Anwendung der Beta- und Gamma-Strahlen sowie der radioaktiven Isotopen in der Lebensmittelindustrie. Hermann J.), Lebensmittel-Ind., 1957, **4**, № 2, 56—59 (нем.)

Элементарные сведения о строении атома, α-, β- и γ-лучах, единицах измерения атомной энергии, абсорбции лучей. А. Емельянов

53226. О применении ионизирующих излучений для сохранения пищевых продуктов. Ханнан, Колби (The food scientist looks at radiation preservation. Hannan R. S., Coleby B.), Nuclear Power, 1957, **2**, № 9, 8—11, 33 (англ.; рез. франц., нем., исп., русск.)

Рассмотрены источники излучений и их применение для удлинения сроков хранения продуктов. А. Е.

53227. Применение ионизирующих излучений в области брожения и при приготовлении пищевых продуктов. II. Влияние излучений на микроорганизмы и ферменты III. Примеры применения излучений. Сибисаки (食糧. 醱酵の分野に於ける *Ionizing Radiation* の應用. II.微生物及び諸物質に對する作用. III. 放射線の應用例. 芝崎 勛), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1956, **34**, № 8, 400—405; № 9, 448—453; № 10, 492—497 (японск.)

Обзор литературы. Библ. 50 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 32931. Ким Су Ен

53228. Значение консервирования продуктов облучением для войскового питания. Райер III (Influence of radiation preservation of foods on military feeding. Ryer III. Robert), Food Technol., 1956, **10**, № 11, 516—519 (англ.)

Рассмотрены итоги работ, проведенных по заданию Военного ведомства США, по консервированию продуктов ионизирующими излучениями. Установлены необходимые дозы для облучения (в фэр.): для подавления прорастания картофеля и лука 12 000; для уничтожения трихинелл и насекомых 30 000; для пастеризации продуктов 200 000; для стерилизации — 3×10^6. Опыты, проведенные над животными и людьми, в которых от 35—100% пищевого рациона состояло из облученных продуктов, не обнаружили вредного физиологич. влияния. Отмечены большие потери рибофлавина, тиамина и витамина E в облученном мясе по сравнению с мясными консервами. Определено влияние облучения в разных дозах на вкусовые свойства, цвет и запах различных продуктов. Отмечается, что стойкость облученных продуктов при хранении в обычных условиях еще недостаточна, так как для разрушения ферментов требуются очень большие дозы облучения ($\sim 10 \cdot 10^6$). Обсуждаются вопрос о стоимости этого метода консервирования и о его значении для продовольственного снабжения войск. А. Емельянов

53229. Электромагнитное излучение (применение в пищевой промышленности) (Elektromagnetsko zracenje. C.), Tehnika, 1955, **10**, № 12, 1810—1811 (сербо-хорв.)

53230. Антиоксиданты в пищевой промышленности. Ли (Antioxidants in the food industry. Lea C. H.), Research, 1956, **9**, № 12, 472—478 (англ.)

Рассмотрены факторы, ускоряющие или замедляющие окисление пищевых продуктов при хранении, и механизм действия антиоксидантов. Описаны токоферолы, галловая, кофейная, нордигидрогваяретовая к-ты, флавоноиды, бутилоксианизол и бутилокситолуол, синергисты (аскорбиновая к-та, ароматич. амины) их применение. Приведены допустимые нормы, фармакологич. характеристика. А. Емельянов

53231. О применении антиоксидантов в пищевых продуктах. Толленар (Neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der Verwendung von Antioxydantien in Nahrungsmitteln. Tollenaar F. D.). Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 12, 307—313 (нем.)

Добавление к сдобным мучным изделиям антиоксидантов (0,02% додецилгаллата; 0,02% бутилокситолуола или смеси их в соотношении 1 : 1) дало при хранении в течение до 14 недель снижение перекисных чисел. Вкус изделий сначала ухудшался, затем улучшался. Несоответствие между возрастанием перекисей и вкусовыми оценками отмечено и в опытах с сухим молоком. У жиров и масел, напротив, по мере их хранения возрастают перекисные числа и одновременно ухудшаются их вкусовые качества. Сравнительными исследованиями изменений вкуса кукурузного масла с антиоксидантами при хранении показано, что прогоркание развивается быстрее при неполном наполнении бутылок. Лучшие результаты по предупреждению прогоркания получены со смесью 0,01% бутилокситолуола и 0,005% додецилгаллата. А. Емельянов

53232. Потребности питания и обогащение пищевых продуктов. Обогащение пищевых продуктов витаминами А и Д. Вильямс (Nutritional reguirements and food fortification. The fortification of foods with vitamins A and D. Williams P. N.), Chemistry and Industry, 1956, № 49, 1469—1473 (англ.)

Обзор работ по витаминизации продуктов. Рассмотрена история вопроса, способы витаминизации маргарина, ванаспати, молока, кормовых средств. А. Емельянов

53233. Витаминизация пищи, как основная задача практической современной витаминологии. Мацко (Witaminizacja żywności jako podstawowe zadanie praktycznej witaminologii współczesnej. Macko S. N.), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 1, 4—8 (польск.; рез. русск., англ.)

Обзорная статья по работам, проведенным по этому вопросу в Советском Союзе. Библ. 27 назв. А. П.

53234. Следы тяжелых металлов и их значение для технологии пищевых продуктов. Тёйфель (Schwermetallspuren und ihre Bedeutung für die Lebensmitteltechnologie. Täufel K.), Lebensmittel-industrie, 1955, **2**, № 7, 161 (нем.)

Рассмотрены процессы, происходящие в пищевых продуктах в присутствии следов металлов. Часто эти следы бывают столь малы, что трудно допустить их вредное действие, однако, напр. зеленый горошек, содержащий 1 γ/*г* Cu или 6 γ/*г* Fe, становится серым, сгущенное молоко, содержащее 3 γ/*г* Fe, дает с кофе неприятную коричневую окраску, а при 10 γ/*г* Fe придает напитку неприятный серый цвет. Б. Кафка

53235. Оценка вкусовых качеств продуктов как вспомогательное средство при их исследовании. I. Методы вкусовой оценки. Еллинек (Geschmacksprüfungen als Hilfsmittel in der Forschung I. Methoden der Geschmacksprüfung. Jellinek G.), Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1956, **58**, № 10, 910—919 (нем.)

Обзор литературы по 4 группам способов опробования продуктов: 1) для установления различия между образцами, 2) для качеств. оценки, 3) для описания качеств. признаков, 4) для установления разряда продуктов. Библ. 56 назв. А. Емельянов

53236. Прибор для испытания твердости пищевых продуктов по методу Володкевича. Грюневальд (Ein Festigkeitsprüfgerät für Lebensmittel nach N. Wolodkewitsch. Grünewald Th.), Z. Lebensmittel Untersuch. und Forsch., 1957, **105**, № 1, 1—2 (нем.)

Дано детальное описание прибора и способа пользования им для определения твердости пищевых продуктов по методу Володкевича (см. РЖХим, 1956, 76689). Этим прибором проведено определение консистенции путем разрезания продуктов между стенками гильзы кантом штемпеля, а также измерение силы проницания, сопротивления на сжатие, срезывания, а также изгиба и растяжения. Результаты измерений представлены диаграммами (сила — путь). А. Емельянов

53237. Определение красящих веществ в пищевых продуктах методом электрофореза. Вильямс (The electrophoretic isolation of dye-stuffs in foods. Williams John F.), Analyst, 1957, **82**, № 972, 211 (англ.)

100 *г* исследуемого материала экстрагируют при легком взбалтывании 6 час. при 45° 250 *мл* *н*-бутилового спирта, насыщ. 2 н. HCl. Смесь отфильтровывают через воронку Бюхнера и фильтрат сгущают в вакууме при т-ре $\leqslant 45°$. Темный смолообразный остаток наносят на полоски бумаги Ватман 3 ММ размером 608×127 *мм* и проводят электрофорез в аппарате, описанном Фостером (Foster A. B., Chem. and Ind., 1952, 1050) при силе тока 10 *ма* и напряжении 600 *в*, применяя буферный р-р (pH 12) смеси 1000 *мл* 0,05 *M* Na-тетрабората и 1600 *мл* 0,1 н. NaOH. Подсушивают электрофореграммы до появления контуров окрашенных зон, элюируют красящие в-ва дистил. водой и наблюдают их спектры поглощения. С тем же экстрактом проводят слепой опыт. При большом содержании красящих в-в в продукте элюат используют для исследования методом хроматографии на бумаге, применяя р-ритель: фенол—вода—HCOOH. Метод дал вполне удовлетворительные результаты при анализе красящих в-в в печенье, джемах и пр. В. Гурни

53238. Определение бензойной кислоты в пищевых продуктах. Ходоровская (Oznaczanie dodatku kwasu benzoesowego w artykułach żywnosci. Chodorowska Krystyna), Roczn. Państw. zakl. hig., 1955, **6**, № 4, 329—343 (польск.; рез. русск., англ.)

Разработан метод определения бензойной к-ты (I) плодовых и рыбных консервах и в маргарине, основанный на экстракции I сначала водн. р-ром щелочи, затем, после удаления белков реактивом Карреза (150 *г* $K_4Fe(CN)_6$ в 1 *л* воды и 300 *г* $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ в 1 *л* воды) и подкисления, эфиром. Из эфирной вытяжки I опять экстрагируют щелочью. Часть щел. экстракта выпаривают, в сухом остатке проводят цветную р-цию по Молеру в модификации Гейде — Якоба и Гроссфельда и колориметрируют. Ошибка определения составила — 7,2+6,7%. Установлено, что присутствие салициловой к-ты и эфиров *в*-оксибензойной к-ты лишь незначительно изменяет оттенок возникающей при р-ции Молера окраски и не мешает определенно I. З. Фабинский

53239. Применение хлористого трифенилтетразола для определения общего количества микроорганизмов в пищевых продуктах. Варди (Trifeniltetrazónium-klorid alkalmazása élelmiszerek élő összcsiraszámának meghatározására. Várdi Iál), Élelm. ipar, 1955, **9**, № 12, 380—382 (венг.; рез. русск., нем., англ.)

Конц-ия 20 μ/*мл* хлористого трифенилтетразола (I) в молочном агаре не препятствует размножению бактериальной флоры исследуемых пищевых продуктов, а красный цвет колоний, развивающихся на таком агаре, облегчает подсчет микроорганизмов. Молочный

агар с I может служить для последующей дифференциации бактериальной флоры исследуемых продуктов.
А. Прогорович

53240. **Бактериологический контроль воды и некоторых пищевых продуктов при помощи мембранных фильтров. Машинова, Шаха** (Bakteriologická kontrola vod a některých potravinářských výrobků membránovými filtry. Mašinová L., Sácha Fr.), Průmysl, potravin, 1957, 8, № 1, 36—39 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

Описание и сравнительная оценка упрощенного метода бактериологич. контроля воды и пищевых продуктов (общая обсемененность и кол-во *Bact. coli aerogenes*) при помощи мембранных фильтров. Предлагаемый метод является более точным, быстрым и простым.
А. Прогорович

53241. **Оценка и стандартизация хлебных злаков. Шефер** (Appréciation et standardisation des céréales panifiables. Schaefer W.), Courrier normalis., 1956, 23, № 132, 701—705 (франц.)

53242. **Об уменьшении прорастаемости зерна, поступающего на помол. Мюллер** (Weniger Auswuchsgetreide — Problematik und züchterische Möglichkeiten. Müller Herbert W.), Mühle, 1956, 93, № 51—52, 748—750 (нем.)

Рассмотрены причины прорастания и меры по снижению кол-ва проросшего зерна при хранении (условия уборки, сушка, возможности селекции). Для определения всхожести рекомендуется метод связывания колосьев (3—10), которым устанавливается равномерность прорастания зерен при сборе урожая. А. Емельянов

53243. **Изучение технологии зерна на сельскохозяйственной экспериментальной станции Северной Дакоты. Гаррис** (The development of cereal technology at the North Dakota Agricultural Experiment Station. Harris R. H.), Food Technol., 1956, 10, № 10, 14, 16, 18, 20 (англ.)

Краткое описание с.-х. эксперим. станции, организованной в 1905—1908 гг. в штате Северная Дакота (США) для изучения мукомольных и хлебопекарных качеств пшениц, а в настоящее время изучающей также пивоваренные качества ячменя и биохим. свойства зерновых культур. В. Базарнова

53244. **Уборка и хранение кукурузы. Дарпу** (Deux problèmes à résoudre pour le producteur de maïs: récolte et conservation. Darpoux R.), Rev. agric. Puy-de-rôme, 1956, 19, sept.-oct., 20—23 (франц.)

Указания по уборке и сушке кукурузы применительно к хозяйствам среднего масштаба. А. Емельянов

53245. **О качественных изменениях продуктов переработки овса. Сообщение 4. Пурр. Сообщение 5. Хейсс, Пурр. Сообщение 6. Исследование водорастворимого горького вещества овса. Хоттенрот, Мор** (Über die Qualitätsbeeinflussung von Hafererzeugnissen. IV. Mitteilung. Purr Arnulf. V. Mitteilung. Heiss Rudolf, Purr Arnulf. VI. Untersuchungen über den wässerlöslichen Bitterstoff aus Hafer. Hottenroth B., Mohr W.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1953, 49, № 9, 205—213; 1954, 50, № 8, 186—192; № 9, 225—229; 1956, 52, № 8, 225—228 (нем.)

IV. Исследовано образование антиоксидантов в овсе в зависимости от способа его обработки, влияния процессов распада белковых в-в, сортовых особенностей и стадии зрелости зерна.

V. Опытами хранения овсяной муки показано влияние влажности на изменение органолептич. показателей качества. При 5—6% влаги наблюдались незначительные изменения вкуса после хранения в течение 0,5 года при 30°. При 8,5—9,5% влаги установлено значительное ухудшение качества уже по истечении 2—4 месяцев. Рассмотрены данные по образованию свободных жирных к-т во время хранения овсяной муки и связь их содержания с органолептич. оценкой вкуса муки.

VI. Выделенное из сырого овса водорастворимое горькое в-во состояло из смеси двух компонентов, одним из которых являлся негорький сапонин с гемолизирующим действием, другой, представляющий собственно горькое в-во, имел строение, подобное сапонину. Генины и ацетаты генинов этих в-в получены в кристаллич. форме. Оба они относятся к классу стероидсапогенинов. Генин горького в-ва идентифицирован УФ-анализом как не содержащий CO-групп свободный сапогенин изо-ряда. На основании некоторых эксперим. данных предполагается, что между горьким в-вом и негорьким сапонином существует генетич. связь. Сообщение III см. РЖХим, 1957, 10152 А. Емельянов

53246. **Взаимоотношения между зональными лабораториями по качеству пшениц и лабораториями штатов. Шелленбернер** (Relationship of state wheat quality laboratories to regional wheat quality laboratories. Shellenberger John A.), Milling Prod. 1956, 21, № 8, 9—11 (англ.)

Зональные лаборатории и лаборатории штатов в США оказывают помощь селекционерам в хлебопекарной оценке выводимых новых сортов пшениц и решении вопроса о целесообразности их дальнейшего распространения. Раньше, чем новый сорт допускается к распространению, он в течение года выращивается на нескольких участках в сравнимых условиях с пшеницами, известными по качеств. характеристикам. Кол-во полученного зерна должно быть достаточным для выработки муки, обеспечивающей производственное мукомольное и хлебопекарное испытание сорта. Независимые заключения лабораторий и произ-ва обеспечивают достоверную оценку качества новых сортов. В. Базарнова

53247. **Влияние термической обработки зерна на его титруемую и активную кислотность. Шабатура И. А.,** Зап. научн. студ. о-ва. Львовск. торгово-экон. ин-т, 1957, вып. 1, 36—40

Исследованием рядового товарного зерна пшеницы установлено, что у зерна с влажностью >20% с увеличением длительности сушки титруемая кислотность по болтушке и водн. вытяжке непрерывно и значительно падает. У сухого зерна высушенного, кислотность по болтушке и вытяжке при сушке при 60° выше, чем при 45°, но ниже, чем при 75°. У сухого зерна при 45°, понижается титруемая кислотность по болтушке и водн. вытяжке; у влажного зерна значительно повышается кислотность по болтушке и уменьшается по водной вытяжке. Величина активной кислотности с повышением т-ры сушки во всех случаях снижается. Г. Новоселова

53248. **Физические основы изменения удельного веса эндосперма в зависимости от влажности. I. Удельный вес срезанных и размолотых частиц эндосперма. II. Влияние сушки на восстановление удельного веса эндосперма в зависимости от поведения цельных пшеничных зерен. Кемпбелл, Джонс** (On the physical basis of the responce of endosperm density to change in moisture content. I. Densities of dissected and of milled endosperm particles. II. Reversibility of endosperm density on drying in relation to behavior of whole-wheat grains. Campbell J. D., Jones C. R.), Cereal Chem., 1955, 32, № 4, 325—334; 333—343 (англ.)

Удельный вес частиц срезов эндосперма по мере повышения влажности пшеницы (Манитоба) снижается. Пропуск зерна через валки драной системы нарушает структуру эндосперма, в результате чего скорость снижения уд. веса в крупе при увлажнении >10—13% увеличивается, уд. вес мучнистых частиц крупы при сушке до содержания влаги <12% резко снижается, в то время как при аналогичных условиях у стекловидных частиц он повышается. Сушка полностью вос-

станавливает уд. вес частиц эндосперма в том случае, если влажность материала при получении срезов $\leqslant$20%. Уд. вес не восстанавливается при сушке цельного зерна при увлажнении его до 18,5%. Увлажнение стекловидной пшеницы Манитоба вызывает образование трещин в эндосперме, не влияющих на восстановление уд. веса в процессе сушки. Р. Токарева

53249. Изучение изотерм десорбции пшеницы при температурах 20 и 50°. Беккер, Салланс (A study of the desorption isotherms of wheat at 25° C and 50° C. Becker H. A., Sallans H. R.), Cereal Chem., 1956, **33**, № 2, 79—91 (англ.)

Определение изотерм производилось по образцам пшеницы, предварительно доведенной до влажности 32%, являющейся границей перехода влаги из связанного в свободное состояние. После грубого измельчения, навески пшеницы по 1,5 *г* помещали над р-ром H_2SO_4 и выдерживали при постоянной т-ре до установления равновесия десорбции. По полученным изотермам, с помощью соответствующих ф-л, вычислялись кол-во тепла, потребное для десорбции одного моля воды в зависимости от влажности зерна, теплота дегидратации в *кал* на *г* сухого в-ва зерна и средняя равновесная теплота десорбции в высушиваемом зерне. Подсчет показал, что начальная теплота десорбции составляет 7—10 *ккал* на 1 моль десорбированной из зерна воды. При повышении влажности зерна >30%, теплота десорбции падает до незначительных пределов по сравнению с нормальной теплотой испарения воды. Теплота дегидратации составляет ~43—47 *кал/г* сухого в-ва зерна. В процессе сушки отмечается выделение тепла при переходе влаги в зерне от неравномерного к равномерному распределению, при постоянной средней влажности, в силу большей теплоты дегидратации у зерна с неравномерным распределением влаги. В. Базарнова

53250. Мягкие и твердые пшеницы, культивируемые в Алжире. Зубовский (Les blés tendres et durs cultivés en Algérie. Zoubovsky M.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1956, № 153, 115—120 (франц.)

Сравнительные данные помольных и хлебопекарных качеств. А. Емельянов

53251. Опыт дифференциации крахмалов пшеницы. Жофруа (Essai de différenciation des amidons de froment. Geoffroy R.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1955, № 145, 18—21 (франц.)

Исследовалась устойчивость пшеничного крахмала различного происхождения к механич. и биохим. воздействиям. Подтверждено, что сырой крахмал нечувствителен к действию разжижающих ферментов, но после растирания он частично гидролизуется вследствие разрушения гранул. Степень последнего различна в зависимости от происхождения зерна. Скорость брожения теста зависит от устойчивости гранул крахмала при помоле зерна. Вязкость крахмальных гелей, равная 700—850 ед. амилографа Брадендера, снижалась под действием амилаз до 200—300 ед. Опыты с растиранием зерна в грубых условиях установили чувствительность клейковины и крахмала к такой обработке, что показано на альвеограммах. А. Емельянов

53252. О меченых инсектицидных остатках в пищевых продуктах. V. Характер и значение остатков бромистого этилена в обработанной им пшенице. Бриджес (The fate of labelled insecticide residues in food products. V. The nature and significance of ethylene dibromide residues in fumigated wheat. Bridges R. G.), J. Sci. Food and Agric., 1956, **7**, № 5, 305—313 (англ.)

Бромистый этилен меченным Br^{82} (I), применяли для исследования степени поглощения и хим. изменений I в пшенице, при использовании его в качестве фумиганта, с последующей аэрацией и нагреванием материала. Обработке I подвергали зерно пшеницы, цельное и размолотое, клейковину и крахмал. Установлена высокая степень поглощения I пшеницей при медленной аэрации. Зерно пшеницы содержало остатки I после 12 суточной аэрации; в связи с этим применение I может вызывать нежелательные последствия. При ~20° происходит р-ция между I и белком пшеницы. При нагревании часть I, поглощенного пшеницей и оставшегося после аэрации, разлагается с образованием этиленгликоля и неорганич. бромидов. По-видимому, происходит р-ция между этиленгликолем и группой $-SCH_3$ метионина белка пшеницы. HBr, освобожденный при нагревании, судя по действию на крахмал, разрушает оболочку крахмальных зерен. Предполагается незначительное изменение питательной ценности пшеницы при обработке ее бромистым этиленом. Даны схема аппарата и метод приготовления I, таблицы и графики результатов опытов. Библ. 34 назв. Сообщение IV см. РЖХим, 1955, 55672. В. Базарнова

53253. Простой метод распознавания загрязнений пшеницы мочой грызунов. Лаксо, Ферриган, Шульце, Геддес (A simple method for detecting contamination of wheat by rodent urine. Laakso J. W., Ferrigan Madelyn, Schultze M. O., Geddes W. F.), Cereal Chem., 1956, **33**, № 2, 141—145 (англ.)

Метод основан на цветной р-ции NH_3, образующегося из мочевины под действием уреазы, с модифицированным реактивом Несслера — Фолина. Исследуемые и контрольные зерна помещают по одному в углубления, сделанные в плоской чашке из прозрачной пластмассы. В каждое углубление добавляют 1 каплю свежеприготовленной взвеси препарата уреазы в фосфатном буфере (pH 6,8), оставляют на 5 мин., после чего добавляют по 1 капле реактива на NH_3 и следят за появлением окраски (от желтой до оранжевой). Обнаружение окраски может быть облегчено в УФ-свете или при свете лампы накаливания с использованием голубого или зелено-голубого фильтра. Подсчитывают процент загрязненных зерен. Метод обладает высокой чувствительностью (обнаружено загрязнение 0,1%-ным р-ром мочевины после высушивания зерен). Ошибка метода уменьшается от 15,7% до 5,2% при возрастании загрязнения от 0,5 до 8,0%. Показано, что взрослая крыса, свободно передвигающаяся по слою зерна, при наличии воды загрязняет до 10 000 зерен в сутки. Д. Лозовский

53254. Определение влажности зерна. Сообщение I. Отбор и разделение пробы. Шефер, Зейбель (Problematik und Durchführung der Feuchtigkeitsbestimmung bei Getreide. I. Mitt. Probenahme und Probenteilung. Schäfer W., Seibel W.), Mühle, 1957, **94**, № 9, 109—110 (нем.)

Содержание влаги в партиях хранящегося зерна подвержено значительным колебаниям. Необходимо определять быстрыми методами влажность в возможно большем кол-ве образцов, отобранных из различных мест партии. При этом получают данные о распределении влаги в партии и среднее содержание влажности всей партии зерна. Разделение средней пробы и отбор образца из нее для анализа исключается, так как при этом происходит потеря влаги. А. Емельянов

53255. Определение степени повреждения прорастанием зерна и муки. Жофруа (Détection de l'avarie par germination dans les blés et farines. Geoffroy W.), Bull. Ecole franç. meunerie, 1956, № 155, 209—211 (франц.)

Из 10 *г* измельченного зерна или муки и 1 *г* растворимого крахмала готовят болтушку с 50 *мл* дистил. воды, выдерживают 4 часа (зерно) или 8 час. (муку) при 18—20°, фильтруют до полного осветления; добавляют к 20 *мл* фильтрата 0,6 *мл* р-ра J, сравнивают окраску со стандартными р-рами. А. Емельянов

53256. **Практические опыты измерения цвета муки при производственном контроле на мельницах. Штаудт** (Praktische Erfahrungen mit der Farbmessung zur Betriebskontrolle in Mühlen. Staudt E.), Getreide und Mehl, 1956, 6, № 12, 105—107 (нем.)

Параллельные определения цвета и зольности муки установили отсутствие строгой связи между этими показателями. Усовершенствование техники измерения цвета муки (прибор Мартина и Кент-Джонса или Photovolt Corporation) обеспечило преимущество данного показателя для качеств. оценки муки. В Голландии определение зольности муки полностью заменено измерением ее цвета. В качестве стандартных образцов для сравнения применяют, в частности, тесто из талька трех степеней белизны. Определение цвета, производимое за 3—5 мин., позволяет осуществлять контроль произ-ва на различных точках помольной системы. А. Емельянов

53257. **Определение примеси небольшого количества ржаной муки в пшеничной. Йонг** (Het bepalen van kleine hoeveelheden roggebloem in broodbloem. Jongh G.), Conserva, 1957, 5, № 8, 236—240 (гол.; рез. англ.)

Модифицированный микроскопич. метод Берлинера и Копмана (Z. ges. Mühlenw, 1928, 5, 21), описание которого приводится, дал хорошие результаты при определении примеси ржаной муки к пшеничной в торговых образцах муки. А. Емельянов

53258. **О добавлении воды к муке при проведении испытаний на альвеографе Шопена. Мес, Пиротт** (Der Alveograph von Chopin: Konstante oder veränderliche Wasserzugabe? Maes E., Pirotte A.), Getreide und Mehl, 1957, 7, № 1, 1—2 (нем.)

Определение на альвеографе Шопена проводят всегда при 43%-ной влажности теста, независимо от водопоглотительной способности (ВС) муки. Последнюю можно вычислить (по Шопену) по данным нормальной альвеограммы, взяв за основу добавление 50% воды при *P*-60. На 20 образцах муки с возрастающим добавлением воды (45—55%) показано отсутствие прямой связи между величиной *P* и добавлением воды. Установлено, что мука при добавлении к ней воды по инструкции (50% для муки влажностью 14,3%) дает среднюю альвеограмму и может дать лучшую альвеограмму при добавлении воды с учетом ее ВС. Предлагается при известной ВС муки, напр. в 50%, получать 3 альвеограммы для образцов с добавлением к муке 49,50 и 51% воды и выбирать из них лучшую, в которой отношение *P* : *L* приближается к 0,5-1 (лучше всего 0,66). Величина *W* имеет значение для оценки муки только при нормальном характере альвеограммы. При неизвестной ВС муки проводится ряд измерений с возрастающим добавлением воды, напр., 45—55% и снова выбирается лучшая альвеограмма. А. Емельянов

53259. **Кислотность смесей муки. Ластитъ** (Lisztkeverékek savfoka. Láshtity Radomir), Élelm. ipar, 1955, 9, № 6, 189—192 (венг.; рез. русск., англ., нем.)

Изучена общая кислотность, содержание свободных жирных к-т, общая и остаточная щелочность смесей пшеничной (ПМ) и соевой, а также ржаной (РМ) и соевой муки (СМ). Установлено, что за исключением общей кислотности данные изученных показателей складываются из данных отдельных компонентов смеси. На основании большого расхождения в данных общей и остаточной щелочности ПМ, РМ и СМ разработан метод колич. определения примеси СМ в ПМ и РМ. На основании величин общей щелочности разработан метод определения СМ в пшеничном и ржаном хлебе. Г. Юдкович

53260. **Оценка хлебопекарных качеств муки по физическим показателям. Брабендер** (The physical evaluation of fluor performance. Brabender C. W.), Baker's Digest, 1956, 30, № 2, 37—40, 68 (англ.)

Стандартные методы оценки муки, основанные на определении содержания золы и белковых в-в, недостаточны для характеристики ее свойств при произ-ве хлеба на современном механизированном предприятии. Характеристика хлебопекарных качеств муки должна отражать ее физ. свойства на трех стадиях произ-ва: при замесе, брожении и формовании теста и при выпечке хлеба. Недостатки одной стадии возможно исправить в последующей, необходима правильная оценка основных качеств. признаков муки с точки зрения всего процесса хлебопечения. Важнейшие факторы замеса: абсорбция, время замешивания и сила муки характеризуются фаринограммами; стадия брожения и формования теста — экстенсограммами, определяющими степень созревания муки. Качество муки в стадии выпечки хлеба измеряется амилограммами, характеризующими разжижающую активность ферментов муки. Практич. опыт показал, что образцы муки, имеющие одинаковые показатели по этим измерениям, дают близкие между собою результаты и при хлебопечении, что подтверждает преимущество физ. методов оценки (фаринографом, экстенсографом и амилографом) по сравнению с хим. для унификации хлебопекарных качеств муки. А. Емельянов

53261. **Определение хлебопекарной силы пшеничной муки. Жоффруа** (Détermination de la force boulangère. Geoffroy R.), Genie rural, 1955, 48, № 5, 178—180 (франц.)

Приводятся альвеограммы различных образцов пшеничной муки, применяемой на хлебопекарнях Франции. Указывается на влияние сорта и метеорологич. условий урожая на хлебопекарную силу муки, характеризуемую величиной *W* на альвеографе Шопена. А. Емельянов

53262. **Упаковка муки в мелкую тару. Шольц** (Die Herstellung von Mehl-Kleinpackungen. Scholz Herbert), Mühle, 1957, 94, № 4, 41—43 (нем.)

Приводится описание технологии упаковки от подачи муки до упаковки пакетов с мукой в укрупненную тару. А. Емельянов

53263. **Производство питательных смесей для детей раннего возраста. Гуляев В. Н.,** Консервн. и овощесуш. пром-сть, 1957, № 1, 8—11

Описана технологич. схема двух поточных линий произ-ва сухих крупяных отваров и произ-ва молочных смесей с сухими крупяными отварами или без них. Приведены рецептуры и нормы расхода сырья и 2 схемы размещения оборудования. Г. Н.

53264. **О снижении содержания лецитина в продуктах, приготовленных из теста с добавкой яиц. Аккер** (Über den Lecithinrückgang in Eierteigwaren. Acker L.), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1957, 53, № 1, 10—12 (нем.)

Наблюдаемое при хранении вермишели и макарон снижение лецитина объясняется действием фосфолипазы D, расщепляющей лецитин на фосфоглицериновую к-ту и холин, и дальнейшим расщеплением фосфорглицериновой к-ты фосфатазой на диглицерид и фосфорную к-ту. Вторая стадия определяется обычными аналитич. методами. При этом расщеплении не происходит образования свободных жирных к-т. Быстрое уменьшение лецитина, наблюдаемое уже при изготовлении макарон, происходит при длительной сушке в условиях, способствующих ферментативному расщеплению, на которое большое влияние оказывает содержание влаги в тесте и в воздухе. А. Емельянов

53265. **Основные направления в изучении химии теста. Глинка, Андерсон** (Lines of attack on dough chemistry. Hlynka Isydore, Anderson

J. A.), J. Agric. and Food Chem., 1957, 5, № 1, 56—59 (англ.)

Рассмотрены современные методы изучения теста: опытные выпечки, исследование физич. и хим. свойств. Опытные выпечки, характеризуя качество муки, не дают представления о механизме тестообразования. Новейшие методы реологии и приборы для измерения релаксации теста (релаксометр) и его упругости (резонаторный эластомер) в сочетании с амперометрич. титрованием и полярографич. методами определений сульфгидрильных и дисульфидных групп дают более полное представление о свойствах этой сложной системы, изменяющейся во времени. А. Емельянов

53266. О применении пшеничной клейковины в хлебопечении. Кемпф (Verwendungsmöglichkeiten von Weizenkleber in der Bäckerei. Kempf W.), Stärke, 1956, 8, № 11, 261—268, Diskuss., 258 (нем.; рез. англ.)

Многочисленными опытными выпечками пшеничного хлеба с добавлением 4 видов клейковины (сырой, высушенной на вальцах, в вакууме и на распылительной сушилке) показано, что лучшие результаты получаются с клейковиной распылительной сушки: последняя обладает лучшими хлебопекарными свойствами и дает наибольший объемный выход хлеба. Близкие результаты получены с сырой клейковиной, но применение ее в хлебопечении сопряжено с известными затруднениями. Клейковина, высушенная на вальцах, ухудшает качество хлеба. При добавлении клейковины распылительной сушки в кол-ве до 10% наблюдалось постоянное улучшение качества хлебов; вкусовые качества последнего признаны лучшими при добавлении 5—6% (в расчете на сухое в-во). Приводится дискуссия по данному вопросу. А. Емельянов

53267. Об образовании естественного консервирующего вещества при выпечке хлеба. Шульц, Древс (Über die Bildung eines natürlichen Konservierungsmittels beim Backprozeß B. Schulz A., Drews E.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 2, 25—29 (нем.)

Исследовано образование муравьиной к-ты (I) при выпечке различных сортов ржаного хлеба из цельного зерна. Показано, что содержание I увеличивается пропорционально времени выпечки хлеба (или его термич. стерилизации). Колебания т-ры выпечки в пределах, применяемых на практике, оказывают незначительное влияние на содержание I в мякише. При выпечке хлеба из тонко размолотой муки установлено большее образование I, чем при выпечке хлеба из муки грубого помола. Добавление патоки, соевой муки, обезжиренного сухого молока и солодовой муки значительно повышает образование I в хлебе длительной выпечки (пумперникель). Напр., добавление 3% сухого молока ведет к удвоению содержания I, которое увеличивается пропорционально добавляемому кол-ву молока. Р-ры глюкозы не влияют заметно на образование I. Параллельно с хим. исследованиями проводились опыты хранения хлеба для установления подавляющего действия I на плесени. Стерилизованный нарезанный хлеб, выпеченный в течение ⩾18 час., не заплесневел после 5 недель хранения. Однако кол-ва I, образующиеся в процессе хлебопечения, недостаточны для подавления роста меловой плесени. А. Емельянов

53268. О балльной оценке качества хлеба. Томас, Фукс (Der Rehbrücker Vorschlag zur Brotbewertung. Thomas B., Fuchs K.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 2, 32—34 (нем.)

Сравниваются две схемы балльной оценки хлеба: 1) разработанная Пельсхенке и Шульцем (Детмольдский научно-исследовательский институт переработки зерна ФРГ) и 2) предложенная научно-исследовательским институтом питания в Потсдаме —(Ребрюкке ГДР). Приводится и подробно комментируется новая схема 30 балльной оценки хлеба, в которой на внешний вид хлеба отводится 3, на свойства мякиша, определяемые разрезанием (прилипание к ножу, крошливость) 3, на запах 3, на оценку корки 3, мякиша 9 и на вкус 9 баллов. Хлеб признается очень хорошим при оценке 27—30 баллами, из которых 11 должны принадлежать вкусу и запаху. 23—26 баллов дают хорошему хлебу (из них 10 баллов за вкус и запах), 19—22 удовлетворительному (8 баллов за вкус и запах). Ниже 18 баллов хлеб считают неудовлетворительного качества. А. Емельянов

53269. Хлебопекарная оценка люксембургских пшениц. Петерс (Backwert der luxemburgischen Weizensorten. Peeters G. P.), Getreide und Mehl, 1957, 7, № 2, 9—12 (нем.)

53270. Автоматизация производства хлеба. Бунцель (Automatisierung der Brotherstellung. Bunzel K.), Brot und Gebäck, 1957, 11, № 2, 29—30 (нем.)

Рассмотрены элементы автоматизации хлебозавода и компановка оборудования на автоматич. хлебозаводе. Снабжение мукой в вагонах-цистернах, хранение муки в силосах и внутризаводское перемещение пневматич. способом обеспечивают экономию сырья и рабочей силы, а также соблюдение санитарно-гигиенических требований. Непрерывное замешивание теста основано на приготовлении жидкой закваски (выход 250) при 35° в первом силосе, из второго силоса подают муку и из третьего — соле-дрожжевой р-р. Для произ-ва хлеба различных сортов применяют систему бункерных агрегатов, предложенную Гатилиным. А. Емельянов

53271. Замораживание хлеба и хлебных изделий. Ланг (Das Einfrieren von Brot und Backwaren. Lang O.), Kälte, 1957, 10, № 2, 59—62 (нем.)

53272. Достижения технологии упаковки хлеба. Уэйт (Recent advances in bread wrapping technology. Waite F. L.), Baker's Digest, 1956, 30, № 4, 56—57, 69 (англ.)

Приводится описание и фотоснимки агрегата (модель 3-122 Machine and Foundry Co.) для упаковки хлеба, автомата с кнопочным управлением. А. Емельянов

53273. Экономический анализ современного состояния хлебопечения. Хытил, Скочдополе (Ekonomický rozbor současného stavu pekárenské výroby. Chytil Metoděj, Skočdopole Bedřich), Průmysl potravin, 1957, 8, № 1,27—32 (чешск.; рез. русск., англ., нем.)

53274. Витаминизация кондитерских изделий. Грюнер В. С. В сб.: Витаминизация пищ. продуктов М., Пищепромиздат, 1956, 9—16

53275. Использование плодов рожкового дерева. Лавалле (Usages alimentaires des caroubes. Lavallée Paul), Rev. agric. Afrique Nord, 1956, 54, № 1, 933, 830—832; 934, 848—850 (франц.)

Сладкие рожки (Р) используют в Испании, Алжире и других средиземноморских странах для изготовления дешевых сиропов и суррогатов нуги и шоколада. В Египте из Р готовят искусств. мед, смесь с лакрицей и изюмом для шербетов. Продажные Р содержат (в %): воды 13, азотистых в-в 5,08, жира 0,5, сахара 30,2, прочих углеводов 39,87, клетчатки 9,1, золы 2,25 и до 20% очень твердых зерен. Мука из них очень питательна и содержит (в %): воды 14, минер. в-в 5,5, азотистых в-в 12, жира 2,5, углеводов 64, клетчатки 2. Б. Кафка

53276. Производство кондитерских изделий с сухой молочной сывороткой. Либиг (Herstellung von Süßwaren mit molkenpulver. Liebig A. Walter), Molk.-und Kaser.-Ztg., 1956, 7, № 6, 170—171 (нем.)

Сухая сыворотка содержит (в %) на сухое в-во:

молочного сахара ≤65%, белковых в-в ≥10,8, золы ≤12, CaO ≤1,7. В среднем сухое в-во содержит альбумина и глобулина 9—15%, лактозы ~82%, солей ~9%. Сухая сыворотка обладает выраженным молочным и сладким вкусом. Рекомендуется применять ее в кондитерском произ-ве. В. Реутов

53277. **Применение сорбиновой кислоты, в частности в новом фунгистатическом шортенинге, для предупреждения плесневения мучных кондитерских изделий.** Мельник, Гудинг, Валтейк (Sorbic acid as a fungistat in bakery production with special emphasis on a novel fungistatic shortening. Melnick Daniel, Gooding Chester M., Vahlteich Hans W.), Baker's Digest, 1956, **30**, № 5, 46—51, 54, 65 (англ.)

Для облегчения пользования сорбиновой к-той (I) как консервантом в кондитерской пром-сти предложено вводить ее в сдобное тесто или в глазури в растительном универсальном шортенинге (5 : 95). Проведенными опытами в лабор. и заводском масштабе показано, что в изделиях из сбивного теста I в конц-ии 0,2% в 4 раза эффективнее, чем пропионат Na или Ca; кроме того, I не дает посторонних привкусов и не влияет на качеств. показатели пирожных. Положительные результаты получены и в опытах с добавлением I в фруктовые начинки и тесто сладких пирогов. Во всех опытах I вводилась в тесто в виде фунгистатич. шортенинга, в начинки — в р-рах пропиленгликоля. Применение нового шортенинга в хлебопечении не дало положительных результатов: I действует подавляюще не только на плесени, но и на дрожжи, нарушая нормальный ход брожения теста. А. Емельянов

53278. **Шоколадная глазурь.** Морис (Le chocolat de couverture. Maurice M.), 9e art franç., 1956, **3**, № 28, 32—33 (франц.)

Описаны условия глазировки мучных изделий шоколадом (Ш), предотвращающие поседение глазури. Ш должен поступать в произ-во без седины и кристаллов масла какао. Темперированный Ш должен иметь т-ру 32°, превышающую т-ру глазируемого изделия. Б. Кафка

53279. **Автоматика в пищевой промышленности: производство бисквитов.** Селль (L'automatique et une industrie alimentaire: la biscuiterie. Scelles Pierre), Chocolat., confis. France, 1957, № 115, 18—19 (франц.)

Предлагается на автоматизированных бисквитных предприятиях устанавливать контрольные посты для систематич. улучшения качества продукции. А. Емельянов

53280. **Формы из алюминиевой фольги для мучных кондитерских изделий.** Роч, Тесмер (Backformen aus Aluminiumfolie. Rotsch A., Tessmer E.), Brot und Gebäck, 1957, **11**, № 2, 30—32 (нем.)

Испытаны в опытных выпечках изделий из песочного и бисквитного теста прямоугольные (емк. 250, 350 и 550 *г*) и круглые (емк. 200 и 400 *г*) формы из алюминиевой фольги. Формы выдержали боковые напряжения при выпечке изделий. Последние имели лучший вид и дольше сохраняли свою свежесть, чем изделия, выпеченные в формах из черной жести с бумажной прокладкой. Особо хорошие результаты получены при изготовлении небольших фруктовых тортов. Готовые изделия поступают в продажу в алюминиевых формах, что облегчает их транспорт и сохраняет их внешний вид. А. Емельянов

53281. **Очистка бобов какао.** Кох (Das Reinigen von Kakaobohnen. Koch J.), Gordian, 1956, **56**, № 1336, 13—15 (нем.)

Работа современных машин для удаления оболочек бобов какао не считается удовлетворительной. После дробления на машине обжаренных бобов вальцами или рифлеными дисками и пропуска через сита оболочки отвеиваются воздухом. Производительность машин зависит от скорости тока воздуха, создаваемого эксгаустером, и регулировки ее в каналах, от загрязнения дробящих бобы механизмов, от исправности сит. Скорость воздуха должна быть постоянной и часто контролироваться, на дробление должны идти хорошо охлажденные бобы (чтобы масло какао в них полностью затвердело). Контроль чистоты крупки производят либо ручной отборкой шелухи, либо по содержанию жира. Эти методы недостаточно точны, так как содержание жира в бобах какао колеблется, а в мелкой крупке трудно различимы частицы оболочек. Б. Кафка

53282. **Микроэлементы в бобах какао.** Дешрейдер, Куайй (Les oligoéléments dan les fèves de cacao. Deschreider A. R., Coillie L. van), Rev. internat. Chocolat., 1956, **11**, № 9, 374—384 (франц., нем.)

Исследовано содержание микроэлементов в бобах какао, освобожденных от оболочек, и в тонко измельченных оболочках. Описана методика определения микроэлементов. Приведено содержание микроэлементов в шести сортах бобов какао. Обжаренные бобы сорта Аккра содержат (в *мг/кг*) в семядолях и в оболочке соответственно: Fe 23 и 250, Mn 21,8 и 41,95, Cu 18,5 и 35,0, Zn 31,5 и 70, Al 0 и 171,1, As 0,27 и 1,71, Mo 0,07 и 0,25, F 0 и 0,76, Pb 0,1 и 1,1. Б. Кафка

53283. **Какао-порошок.** Кох (Enige feiten betreffende cacaopoeder. Koch J.), Cacao, chocolade, suikerwerken, 1956, **24**, № 8, 270—273 (гол.)

53284. **Соображения относительно изменения упаковки в шоколадной промышленности.** Либиг (Bestimmungsgründe für den Packungswechsel in der Schokoladeindustrie. Liebig A. Walter), Verpackungsrundschau, 1956, **7**, № 9, 447—448 (нем.)

53285. **Применение латуни и меди для упаковки шоколада.** Графе (Laiton et cuine et l'emballage du chocolat. Grafe E.), Pro-metal., 1956, **9**, № 53, 733—734 (франц., нем.)

Описан способ завертки шоколада в многоцветную этикетку с выпуклым шрифтом или рисунком. Е. Т.

53286. **Внутрифабричное транспортирование конфет.** Бак (Conveyors aid the packaging of sweets. Buck J. A.), Mech. Handling, 1956, **43**, № 9, 540—543 (англ.)

Описание системы и фотоснимки оборудования для транспортирования завернутых конфет на ф-ке фирмы James Pascall Ltd в городе Митчем (Англия). С. Светов

53287. **Кондитерская фабрика в Ваттиньи (Франция).** Муше (La R. T. I. A. à «La pie qui chante». Mouchet Robert), Rev. techn. ind. aliment., 1956, **4**, № 36, 92—107 (франц.)

53288. **Пригодность различных сортов черной смородины для промышленной переработки.** Дусбург, Кроненберг (De waarde van verschillende zwarte bessenrassen voor de verwerkingsindustrie. Doesburg J. J., Kronenberg H. G.), Conserva, 1956, **4**, № 12, 374—375 (гол.)

Приведены содержание аскорбиновой к-ты и кислотность 35 голландских сортов черной смородины урожая 1947—1948 и 1954—1955 гг. В Голландии ~92% урожая черной смородины перерабатывается консервной пром-стью. Л. Песин

53289. **Огнеопасность камер для дозревания плодов и овощей в ацетилене.** Пульизи (Pericolosità delle camere ad acetilene per la maturazione dei prodotti orto-frutticoli. Puglisi Francesco), Antincendio, 1956, **8**, № 2, 76—82 (итал.; рез. англ., нем., франц., исп.); Calore, 1955, **26**, № 10, 447—454 (итал.)

Рассмотрен режим работы и причины взрывов в камерах с ацетиленом, получаемым из CaC_2. В большинстве случаев взрывы вызываются искрением при корот-

ком замыкании электрич. сети или неосторожном обращении с огнем. Предлагаются меры, снижающие взрывоопасность: а) ограничение кол-в вводимых в камеру ацетилена и CaC_2; б) удаление камер от других построек; в) ограничение кубатуры камеры до 50 $м^3$; г) т-ра камеры не должна превышать 21—35°; д) запрещение строительства железобетонных камер; е) введение газа в печь по трубам. Указывается на необходимость спец. обучения и инструктажа персонала, работающего в камерах для дозревания плодов в ацетилене.
Т. Сабурова

53290. Предупреждение снижения качества на инспекционных линиях. Гулд (Prevent quality loss on inspection lines. Gould Wilbur A.), Food Packer, 1956, **37**, № 13, 17, 20 (англ.)

Обсуждаются вопросы скорости и типа конвейеров для сортировки плодов и овощей. А. Емельянов

53291. Сортировка лимонов по цвету. Худ (Grades by color at 40 a second. Hood H. C.), Food Engng, 1956, **28**, № 6, 66—67, 177 (англ.)

Описание, фотоснимки и схематич. чертеж установки для распределения лимонов по цвету (с помощью фотоэлементов) и последующей их упаковки и транспортирования на склад. Лимоны после предварительной очистки и распределения по размерам рассортировывают на 4 сорта по цвету. Машина работает с большой точностью, производительность — 40 штук в 1 сек.
С. Светов

53292. Упаковка плодов в Дании. Дальбро (Obstverpackung und Aufmachung in Dänemark. Dalbro S.), Schweiz. Z. Obst- und Weinbau, 1956, **65**, № 22, 496—499 (нем.)

Яблоки и груши по качеству делят на пять сортов, первые три сорта — для потребления в свежем виде, последние два — для переработки. Первые три обязательно сортируют по размеру, завертывают в папиросную бумагу и укладывают по диагонали. Каждый сорт подразделяют на 3 класса по размеру плодов. Применяют ящики 6 различных типов. Наиболее употребительны: ящики размером 457×292×266 *мм*, вмещающие 18 *кг* плодов при диагональной укладке; ящики размером 578××366×250× *мм*, вмещающие 20 *кг* яблок, не пригодны для диагональной укладки. Перед укладкой ящик выстилают гофрированным картоном и бумагой определенного цвета для каждого сорта плодов. На ящике наклеивают этикетку того же цвета с указанием: сорта, кол-ва штук, веса нетто, даты упаковки и номера контролера. Применяют упаковку в полиэтиленовые пакеты. Упаковка плодов в Дании удобна, но дорога. В Европе принято 1500 видов упаковки. Н. Токмачева

53293. Изменение физических свойств некоторых плодов при хранении. Ильди (Evolution de la constitution physique de certains agrumes pendant l'entreposage. Ildis P.), Rev. gén. froid, 1955, **32**, № 10, 1139—1145 (франц.)

Наибольшая убыль веса при хранении в течение 12 недель установлена у лимонов (при +10°), затем у грейпфрута (при +12°) и наконец у апельсинов (при +3, +4°). Вес сока у лимонов и грейпфрута остался без изменения и немного снизился у апельсинов(2—5%). Вес кожицы не изменился у апельсинов и снизился у лимонов и грейпфрута. У всех цитрусовых снизился вес мякоти, в меньшей степени у апельсинов, несколько больше у лимонов и грейпфрута. В. Гурни

53294. Хранение яблок при низких температурах. Николайзен-Скупин (Aus der Forschungsarbeit über die Kaltlagerung von Äpfeln. Nicolaisen-Scupin L.), Kälte, 1956, **9**, № 9, 304, 306, 307 (нем.)

Яблоки хранили при —1, +1, +2,5, +6°, при относительной влажности воздуха 85 и 90% и ежедневном озонировании помещения. Указаны оптимальные условия хранения для отдельных сортов яблок. Некоторые сорта яблок, в том числе белый зимний кальвиль, не годятся для хранения при низких т-рах. Н. Токмачева

53295. Поверхностное покрытие кожицы плодов и овощей. Альмгрен (Vaxning av frukt och grönsaker. Almgren Knut), Kgl. Skogs-och lantbruksakad. tidskr., 1956, **95**, № 5—6, 275—318 (шведск.; рез. англ.)

Описаны составы покрытий и рецептуры, применяемые в США и Австралии, а также способы обработки плодов и овощей покровными материалами, включая расход материалов и стоимость обработки. Приведены результаты испытания покрытий различных плодов и овощей (цитрусовых, бананов, фиников, ананасов, дынь, манго, яблок, груш, вишен, винограда, томатов, огурцов, корнеплодов и картофеля); описаны опыты по применению покрытий для яблок и груш, проводившиеся в США, Англии, Дании, Голландии и Германии. Во всех случаях применение покрытий способствовало удлинению сроков хранения и снижению потерь и порчи плодов и овощей. Библ. 127 назв. В. Грживо

53296. Бланширование овощей перед сушкой. Гудинг (The scalding of vegetables before dehydration. Gooding E. G. B.), Food Manufacture, 1956, **31**, № 9, 369—375 (англ.)

Проведены сравнительные опыты в заводском масштабе для установления потерь сухих в-в, различий в качестве и сохраняемости сухих овощей (капусты, моркови, картофеля) при бланшировании их перед сушкой 2-мя способами: паром и водой (при 99—100° в течение 2,5-3 мин. в зависимости от вида овощей). Установлено снижение потерь сухих в-в при бланшировании паром по сравнению с бланшированием в воде. В процентах к начальному содержанию сухих в-в получены следующие средние цифры (соответственно): капуста (три сорта) 23,7 и 11,6; морковь 9,2 и 4,3; картофель 17,9 и 7,6. Кроме сохранения сухих в-в, показаны следующие преимущества бланширования паром: повышение выходов и качества сухих овощей, лучшее сохранение аскорбиновой к-ты и предупреждение потемнения капусты и моркови при хранении. А. Емельянов

53297. Исследования по выяснению поведения продуктов растительного происхождения во время сушки. Гёрлинг (Untersuchungen zur Aufklärung des Trocknungsverhaltens pflanzlicher Stoffe. Görling Paul), VDI, Forschungsh., 1956, № 458, 35 (нем.)

Подробно описаны эксперим. работы по изучению поведения картофеля во время сушки с указанием применявшихся для проведения опытов оборудования и методов и подробным изложением полученных результатов, иллюстрируемых многочисленными графиками, таблицами и диаграммами. Рассмотрение и анализ многочисленных измерений сорбционных свойств картофеля и древесины показали, что с увеличением содержания влаги происходит сначала мономолекулярное связывание воды, а затем полимолекулярное. Экспериментально установлено, что в конечном итоге связывание воды происходит благодаря капиллярной конденсации. Анализ большого числа кривых скорости высушивания, полученных для картофеля при различных т-рах, подтвердил, что миграция влаги обусловлена совместным влиянием перемещения капиллярной влаги и диффузии паров, как это имеет место в случае негигроскопич. пористых материалов. В. Грживо

53298. Сухое картофельное пюре и картофельная мука для клецок (изготовление, свойства и требования к их качеству). Вегнер (Kartoffelpüreepulver und Kartoffelkloßmehl. Herstellung Eigenschaften und Qualitätsanforderungen. Wegner Hans), Dtsch. Lebensmitt.-Rundschau, 1956, **52**, № 8, 199—205 (нем.)

Для произ-ва сухого картофельного пюре очищ. кар-

тофель пропаривают в течение 20—25 мин. под небольшим давлением, измельчают, смешивают с порошкообразным зернопродуктом, содержащим 10% влаги, сушат смесь до влажности 10% и просеивают. Важно при изготовлении не повредить клетки картофеля. При смешивании с 4—5 частями воды или молока при 80—90° получается пюре, которое мало отличается от пюре из свежего картофеля. Мука для клецок — смесь крахмала (25%), тонко размолотого сушеного картофеля, NaCl (3—6%) и немного клейстеризованного крахмала. Влажность готового продукта 9—14%. Н. Токмачева

53299. **Новый метод своевременного выявления возможности покраснения кислой капусты.** **Николайсен, Пиппер** (Neue Methode zur rechtzeitigen Erkennung einer Rotverfärbung beim Sauerkraut. Nicolaisen W., Pieper Renate), Industr. Obst-und Gemüseverwert., 1956, **41**, № 17, 355—356 (нем.)

2 *г* капусты или капустного сока обрабатывают 2 или 1 *мл* 25%-ной HCl. Дефектная капуста через 30 мин. краснеет. Капусту исследуют при закладке на хранение. Н. Токмачева

53300. **Транспортирование вишни.** **Левин, Гастон** (Grower handling of red cherries. Levin J. H., Gaston H. P.), Circ. U. S. Dept Agric., 1956, № 981, 20 (англ.)

Описаны два новых способа транспортирования плодов на консервный з-д (испытанные на с.-х. опытной станции в штате Мичиган): перевозка плодов в ящиках с применением для их погрузки садовых электрокар с подъемником и транспортирование плодов в цистернах с водой. Г. А.

53301. **Овощные консервы как источник некоторых витаминов.** **Харлампович** (Konserwy warzywne jako źródło niektórych witamin. Charłampowicz Zofia), Przem. spożywczy, 1957, **11**, № 2, 67—73 (польск.; рез. русск., англ., нем.)

Изучено содержание аскорбиновой к-ты, тиамина и рибофлавина в сырых и консервированных зеленом горошке, фасоли, огурцах, помидорах, моркови, а также каротина в моркови. Установлено, что лучшим источником витамина С являются консервы из томатов (20 *мг* на 100 *г*). В консервах из моркови содержится 21,6 *мг* каротина на 100 *г* продукта. Консервы из остальных овощей содержат значительно меньше витаминов. А. Прогорович

53302. **Влияние добавок и бланширования на качество цельнозерной сладкой кукурузы.** **Уайли** (Effect of additives and blanching on the quality of processed whole-kernel sweet corn. Wiley Robert C.), Food Technol., 1956, **10**, № 12, 595—598 (англ.)

Исследовано действие различных способов обработки зерен сладкой кукурузы с различной шириной зерна (3 сортов) на вес, вкус, содержание сахара и сухих в-в. Кукурузу консервировали в 2%-ном рассоле замораживанием или стерилизацией в жестянках. Перед стерилизацией применяли бланширование паром зерен, срезанных с початка, бланширование целых початков, 4-минутное выдерживание зерен в 2%-ных р-рах $CaCl_2$, слабо метоксилированного пектина, карбоксиметилцеллюлозы и в комбинациях этих р-ров. Обработанные в р-рах зерна перед замораживанием бланшировали паром. В консервированной кукурузе, бланшированной зернами, найдено сахара на 1% меньше, чем в образцах, обработанных другими способами. По содержанию сухих в-в и вкусу образцы не отличались. В замороженной кукурузе, обработанной р-ром 2%-ного $CaCl_2$ с 2%-ным пектином и 2%-ной карбоксиметилцеллюлозой а также в контрольной, вымоченной в воде, сахара было на 1% меньше, чем в других образцах. Сухих в-в было больше в небланшированной кукурузе. Из замороженных образцов худшим по вкусу признана кукуруза, бланшированная в зернах, отделенных от початка. А. Коноков

53303. **О порче консервов из спаржи.** **Смит, Райднаур, Морс** (Problems in civil defense: report on a training course for food and drug officials. Smith H. P., Ridenour D. J., Morse Roy E.), Food Technol., 1955, **9**, № 12, 648 (англ.)

Сообщается об опытах хранения консервов из спаржи в жестяной и стеклянной таре с добавлением и без добавления при изготовлении нордигидрогваяретовой к-ты в качестве антиоксиданта. Образцы спаржи, консервированной в стеклянных банках, выставленные на прямой солнечный свет, испортились в конце 3-й недели хранения. Внешних изменений не было, но при открывании банок чувствовался запах H_2S. Через 1 месяц консервы в стеклянных банках заметно побелели, рассол сделался светлым, но крышка почернела, а спаржа имела резкий сероводородный запах. В образцах консервов, в жестяных и стеклянных банках, хранившихся в темноте, этих изменений не было. А. Емельянов

53304. **Последние достижения в области быстрого замораживания плодов и овощей.** **Бенефилд** (Latest developments in quick freezing fruits and vegetables. Benefield H. P.), Austral. Food Manufacture., 1956, **26**, № 4, 42, 44 (англ.)

Краткое содержание доклада, прочитанного автором на 8-м Австралийском съезде консервщиков. Отмечаются преимущества замораживания как метода консервирования плодов и овощей, значение подбора спец. сортов овощей, главным образом горошка, для замораживания и значение уборки плодов и овощей в оптим. стадии зрелости. Приводится краткое описание и обсуждаются значение процесса бланширования, а также вопросы механизации упаковки, экономики, хранения, перевозок и методов распределения, применения различных методов упаковки и упаковочных материалов, как напр. политена, фольги, картона с оклейкой фольгой и др. Отмечаются успехи в применении электроники для автоматич. контроля расфасовки, веса нетто, качества упаковки при наполнении тары продуктом. В. Гживо

53305. **Изучение пороков яблок, возникающих при их замораживании.** **Николайсен-Скупин** (Studie über Gefrierschäden von Äpfeln. Nicolaisen-Scupin L.), Kältetechnik, 1956, **8**, № 10, 313—315 (нем.)

Изучены пороки яблок, вызываемые замораживанием и холодильным хранением. При хранении плодов при т-ре, ниже т-ры замерзания плодового сока (для яблок —1,2°, —2,8°), чаще всего при быстром охлаждении порча плода распространяется от поверхности плода внутрь, степень порчи зависит от т-ры и длительности действия холода. При постепенном замораживании и не очень низкой т-ре процесс может быть обратим: при медленном оттаивании плод не имеет пороков, хотя и мягче свежего по консистенции. Во время хранения при 0° и выше плоды часто приобретают коричневую окраску, которая распространяется изнутри наружу. Яблоки разных сортов не одинаково реагируют на охлаждение и замораживание и после оттаивания качество их различно. Дано 11 рис. Н. Токмачева

53306. **Повышение стойкости при хранении фруктовых и овощных концентратов.** **Ваш** (How to improve the keeping qualities of fruit and vegetable concentrates. Vas K.), Food Manufacture, 1957, **32**, № 2, 71—76 (англ.)

Фруктовые соки, томат-пюре, джемы и другие фруктовые и овощные концентраты подвергаются порче осмофильными микроорганизмами. Предложено полу-

чать стабильные продукты понижением равновесной относительной влажности ⩽75%, путем добавления к ним поваренной соли, глицерина, фруктозы, *d*-ксилозы и других осмотически активных в-в. Продукты, приготовленные с содержанием растворимых сухих в-в, удовлетворяющем составленным на основании опытов ур-ниям, не портятся в течение нескольких месяцев. Соль к томат-пюре добавляют в сочетании с уксусной кислотой. Другой метод повышения сохранности концентратов — ионообменная деминерализация при их изготовлении. А. Кононов

53307. Изучение производства сока цитрусового плода натсумикан (XVI). Механизм потемнения (5). Глюкозоглициновая реакция. Номура (夏蜜柑果汁製造に關する基礎的研究.第16報.果汁の褐變機構について.其の5. glucose, glycine 反應(補稿). 野村男次), 醱酵工學雜誌, Хакко когаку дзасси, J. Ferment. Technol., 1955, **33**, № 5, 212—216 (япон., рез. англ.)

Продолжено изучение механизма потемнения сока при глюкозо-глициновой р-ции. В качестве промежуточных продуктов р-ции открыты диацетил и пировиноградный альдегид. Источником потемнения соков следует считать альдегиды, образующиеся при расщеплении, описанном Стреккером. Глюкоза темнеет очень быстро в присутствии CH_2COH, но не HCOH. Так как глицин, дающий при расщеплении HCOH, темнеет быстрее, чем аланин, дающий при расщеплении CH_3COH, следует считать, что образование альдегидов из аминокислот при расщеплении не является основной причиной процесса потемнения сока. Из потемневших продуктов глюкозо-глициновой р-ции выделен 4 (или 5)-метилглиоксалин (имидазол) и его открытие служит новым доказательством той точки зрения, что в процессе потемнения сока имеет место как расщепление сахаров, так и расщепление аминокислот. Часть XV см. РЖХим, 1957, 39789. В. Гурни

53308. Состав апельсинных соков, изготовленных различными способами. Свифт, Велдхейс (Composition of commercial segment and peel juices of Florida oranges. Swift Lyle James, Veldhuis M. K.), J. Agric. and Food Chem., 1957, **5**, № 1, 49—52 (англ.)

Проведено сравнительное изучение соков, полученных из флоридских апельсинов различными способами. Исследовались: 1) образцы свежего апельсинного сока обычной промышленной выработки, взятые непосредственно после финишера; 2) образцы свежего сока, полученного вручную на стеклянных конусах; 3) образцы сока с добавлением эфирного апельсинного масла, извлеченного из их кожицы холодным прессованием и центрифугированием. Опыты по изучению соков проводились в период с 14 декабря 1954 по 16 июня 1955 г. с перерывом на март, причем образцы отбирались еженедельно. Результаты исследований приведены в виде графиков по следующим показателям: растворимые сухие в-ва, кислотность, pH, отношение градусов Бр к кислотности, восстанавливающие сахара, сахароза, общее кол-во сахаров, растворимые пектиновые в-ва, аскорбиновая к-та, флавоноиды, диацетил, уд. вес, вязкость, цвет, флуоресценция. Приведены также данные о содержании общего кол-ва азотистых в-в и золы в соках. В. Грживо

53309. Влияние качества исходного сырья и методов обработки на качество цитрусовых соков в Марокко. Патрон, Свинцов (Influence de la matière première et des méthodes de traitement sur la qualité des jus d'agrumes au Maroc. Patron A., Swinzov H.), Fruits, 1956, **11**, № 11, 471—478 (франц.)

Приведены результаты технологич. сортоиспытания, хим. исследования и органолептич. оценки плодов местных сортов апельсинов и грейпфрута и полученных из них соков. Выявлены сорта, наиболее подходящие для произ-ва соков. Т. Сабурова

53310. Плодовые консервы. Черная смородина.— (Conserves de fruits. Cassis.—), J. inds chocolat., confis., confit., 1956, № 358, 3 (франц.)

Сок черной смородины содержит (в %): влаги 81,2, азота 1,23, жиров 0,68, сахаров 11,68, экстрактивных в-в 0,44, клетчатки 4,02, золы 0,75. Описаны способы ее использования и машины для произ-ва сока и консервов. Б. Кафка

53311. Определение небольших количеств монобромуксусной кислоты и ее эфиров. Хансен (Determination of small amounts of monobromoacetic acid and monobromoacetic acid esters. Hansen Bodil), Acta pharmacol. et toxicol., 1956, **12**, № 4, 389—398 (англ.)

Часть эфира монобромуксусной к-ты $(CH_2OOCCH_2Br)_2$ (I), добавляемого в фруктовые соки, джем и мармелад, гидролизуется на этиленгликоль и монобромуксусную к-ту (II). I и II в различной степени подавляют рост микроорганизмов. На этом основан микробиологич. метод определения I, чувствительность которого равна 4—5 *мг* в 1 *л* продукта, с точностью ±20%. Гидролиз I проводят в течение 10—12 мин. 0,5 *M* H_2SO_4 перед экстракцией эфиром. Задержку роста проверяют на *Torula utilis* и *Saccharomyces carlsbergensis*. Метод применим при отсутствии других консервантов. В этом случае органич. соединения галоидов определяют микрохимич. методом. Приводится пропись и описание рабочих р-ров и аппаратура качеств. и колич. определения бромидов, хлоридов и йодидов в сидре, джеме и мармеладе, основанного на выпаривании и озолении с KOH эфирного экстракта и микродиффузионном анализе по методу Конвея (Conway E. Y. Microdiffusion analysis and volumetric error. London, 1950) А. Емельянов

53312. Антибиотики в молочной промышленности. Липинская (Antybiotyki w mleczarstwie. Lipińska Ewa), Przegl. mleczarski, 1957, **5**, № 2, 14—15 (польск.)

53313. Усовершенствования в области технологии молока и молочных продуктов. Стевич (Neke novosti u tehnologiji mleka i mlečnih proizvoda. Stević Bogoje), Tehnika, 1955, **10**, № 6, 915—917 (сербо-хорв.; рез. нем.)

Обзорная статья о повышении питательной ценности молока путем введения в него после пастеризации микрофлоры, приживающейся в кишечнике человека и улучшающей усвоение пищи — «флоранизация». Приведены способы защиты сырной корки путем завертывания сыров после посолки в спец. виды бумаги из поливинила и подобных ему материалов. Завернутый сыр пастеризуют паром в течение 6—8 мин., при этом на корке погибают вегетативные формы микроорганизмов. Описан сыроизготовитель, в котором ведут все процессы выработки сыра вплоть до прессования, и новый аппарат для промышленной выработки сливок на молочном з-де. А. Титов

53314. Влияние незаметной порчи вкладышей доильных стаканов на бактериальную обсемененность молока. Клейдон (Becterial counts of milk as affected by inconspicuous deterioration in milking machine teat-cup liners. Claydon T. J.), J. of Milk and Food Technol., 1955, **18**, № 6, 160—163 (англ.)

Наличие незаметных простым глазом трещин на внутренних поверхностях вкладышей доильных стаканов способствует скоплению бактерий в этих трещинах и повышает бактериальную обсемененность молока. В. Новикова

53315. Состав частиц казеина молока. Форд, Рамсделл, Ландсман (Composition of the casein-containing particles in milk. Ford T. F., Rams-

d e l l G. A., L a n d s m a n S h i r l e y G.), J. Dairy Sci., 1955, 38, № 8, 843—857 (англ.)

Около 75—90% казеинсодержащих частиц в свежем обезжиренном молоке представляют собой фосфопротеины, состоящие из α-, β- и γ-форм казеина; отношение органич. фосфора к азоту в них составляет 16 : 4 : 1. Фосфопротеины находятся во всех колл. частицах различных размеров. Фосфопротеины находятся в молоке в виде комплекса с кальций- и трикальций-фосфатом. Соотношение неорганич. фосфора в молоке изменяется, понижаясь с уменьшением размера частиц. Для образцов молока с низким содержанием кальция и для мельчайших частиц казеина определено соотношение кальция к органич. и неорганич. фосфору как 5 : 2 : 2. Самые крупные частицы казеина в обезжиренном молоке имеют в своем составе меньше органич. фосфора, но они также содержат небелковые в-ва. Часть казеиносодержащих частиц (5—10%) осталась невыделенной в течение центрифугирования. Н. Бойко

53316. Сохранение коровьего молока. Л ю с т (La conservation du lait de vache. L u s t M a u r i c e), Scalpel, 1955, 108, № 3, 53—62 (франц.)

Подробно обсуждаются разные способы сохранения молока (понижение кислотности добавлением соды, охлаждение, замораживание, кипячение, пастеризация, тиндализация, стерилизация, облучение и сушка), а также сохранение его основных питательных в-в путем изготовления кисломолочных продуктов, с приведением перечня наиболее известных из них. В. Новикова

53317. Гидравлические факторы в процессе гомогенизации молока. Б а р а н о в с к и й Н. В., Тр. Моск. технол. ин-та мяс. и молоч. пром-сти, 1956, вып. 6, 85—96

Проведена работа по уточнению гидравлич. характеристики потока в зоне клапанной цепи гомогенизатора и объяснению механизма гомогенизации молока. Показана роль гомогенизирующего клапана и гидравлич. факторов в процессе гомогенизации. Высота клапанной щели зависит от уд. нагрузки, вязкости и давления гомогенизации. Падение давления в клапане происходит при входе жидкости в клапанную щель. Определяющим фактором в процессе гомогенизации является наибольшая скорость истечения в начале щели. Степень дисперсности связана с давлением гомогенизации. Средний размер жировых частиц в гомогенизированном молоке с повышением давления гомогенизации уменьшается сначала быстро, затем все более медленно. Ориентировочно закон изменения выражен эмпирич. ф-лой $d_{ср} = 12\,\Delta p^{-0,5}$, где $d_{ср}$ — средний диаметр частиц в микронах, Δp — давление гомогенизации в *атм* (при давл. 30—200 *атм* и гомогенизации цельного молока при 60°). В. Долговский

53318. Влияние на витамин С кислорода и двуокиси углерода, находящихся под давлением. Л ю к (Der Einfluss von komprimiertem Kohlendioxyd und Sauerstoff auf das Vitamin C. L ü c k H a n s), Z. Lebensmittel-Untersuch. und-Forsch., 1954, 98, № 1, 18—25 (нем.)

Исследована стабилизация молока и других напитков при хранении при 4 и 20° с помощью сжатых газов. Содержание витамина С (I) в лимонном соке быстро уменьшается при 8 *ат* CO_2, но остается постоянным при полном удалении воздуха. Обсуждается ухудшение вкусовых качеств продуктов в связи с образованием H_2O_2, так как при хранении напитков в присутствии O_2 в них обнаружены перекисные соединения. Под действием сжатого O_2 I быстро переходит в соединения, которые после обработки H_2S обесцвечивают дихлорфенолиндофенол; возможно, что образуется дегидроаскорбиновая к-та. При давлении O_2 ниже 8 *ат* она медленно разлагается. При 8 *ат* O_2 I в лимонном соке разрушается в течение 2 дней. В начале разрушение I идет медленнее, чем р-ции 1-го порядка; расход чистого I в р-ре метафосфорной к-ты протекает с большей скоростью. Э. Тукачинская

53319. Проба на редуктазу для оценки качества молока. Т е н т о н и, Д о н н и н и (La prova della reduttasi per la valutazione della qualita del latte. T e n t o n i R a f f a e l e, D o n n i n i G i o r g i o), Giorn. batteriol. e immunol., 1955, 47, № 9—10, 406—438; Latte, 1955, 29, № 7, 437—447 (итал.; рез. франц., англ., нем.)

Обзорная статья об основных принципах исследования молока на редуктазу и о новых электрометрич. понятиях, касающихся окислительно-восстановительных индикаторов (метиленовый голубой, резазурин). Рассмотрены причины, оказывающие влияние на показания проб на редуктазу. По мнению авторов, проба на редуктазу является надежней, чем быстрая (10 мин.) резазуриновая проба, не дающая возможности обнаружить молоко ниже среднего или плохого качества; она пригодна лишь для выбраковки молока. Библ. 217 назв. В. Богданов

53320. Новый метод определения понижения кислотности молока. Х у н к а р (Ujabb eljárás a tej tompítottságának meghatározására. (Közlemény a Tejipari Központi Laboratóriumból). H u n k á r B é l a), Élelm. ipar, 1955, 9, №10, 304—306 (венг.; рез. русск., англ., нем.)

При определении кислотности к молоку, нейтрализованному до pH 8,2, добавляют 4 *мл* р-ра $CaCl_2$ и осаждают Са-казеинат и Са-альбуминат 25 *мл* ацетона. После осаждения белков 20 *мл* сыворотки титруют 0,1 н. HCl до pH 3,5. Понижение кислотности (в градусах Сокслета — Хенкеля) (SH) рассчитывают по ф-ле: $X = C \cdot 5 \cdot f - SH$, где C — кол-во *мл* 0,1 н. HCl, пошедшей на титрование сыворотки, f — фактор, зависящий от кислотности молока, SH — кислотность молока по Сокслету — Хенкелю. Г. Юдкович

53321. Определение хлора в молоке методом Водэ с консервированным раствором крахмала. Б е р т е л ь с е н, М а т с с о н (Undersökning av klorförekomst i mjölk medelst Wodes prov utförd med konserverad stärkelselösning. B e r t e l s e n E., M a t t s o n N.), Svenska mejeritidn., 1955, 47, № 32, 472, 475 (шведск.)

Метод Водэ позволяет быстро и надежно определить присутствие хлора в молоке в кол-ве ~10 *мг/л* (~5 *л* хлорамина на 50 *л* молока). Рекомендуется следующий ход анализа: к 10 *мл* молока в пробирке добавляют 1 *мл* 5%-ного р-ра KJ и 1 *мл* 2%-ного крахмального р-ра (I); после смешения добавляют 10 *мл* конц. HCl, после его снова перемешивают. В присутствии хлора или H_2O_2, в течение 3 мин. появляется заметное синее окрашивание р-ра. Проведены опыты по изысканию консервирующих средств для увеличения стойкости I. В 2%-ный I добавляли 20% поваренной соли, 0,001% тимола или 0,3% препарата бономолда. Консервированный I заражали плесенью и бактериями. Часть проб выдерживали при ~20°, другую часть — при пониженной т-ре. Через 1, 3, 6 и 10 недель хранения проводили определения хлора в молоке с применением консервированного I. Лучшее консервирующее действие оказало добавление поваренной соли к I. В этом случае I не изменялся после 10 недель хранения. Не обнаружено разницы между I, хранившимся при ~20° и пониженной т-ре. Л. Кондратьева

53322. Метод определения пастеризации молока по фосфатазной пробе с применением динатрийфенолфталеинфосфата в качестве субстрата. Т а л л о к (A phosphatase test for pasteurisation of milk using disodium phenolphthalein phosphate as substrate. T u l l o c h W. J.), J. Dairy Res., 1955, 22, № 2, 191—199 (англ.)

Описан модифицированный метод Стивена (Stiven

D. (J. Dairy Res., 1947, **15**, 57) колич. определения фосфатазы для установления пастеризации молока с применением динатрийфенолфталеинфосфата (I), вместо Ca-соли, в двух вариантах: 1) длительный для более точного определения и 2) быстрый для сортировки молока. 1) Приготовление стандартных р-ров: 1 *мл* прокипяченного молока, 8 *мл* р-ра диэтилбарбитурата натрия (II), (11,54 *г* на 1 *л*), 1 *мл* спирт. р-ра фенофталеина (III) (3,5—17,5 γ/*мл*) и 2 капли хлороформа. После выдержки в течение 22 час. при 37° добавляют по 1 *мл* 10%-ного NH_4OH. Субстрат (11,54 *г/л* II + 0,12 *г* I + 2 капли хлороформа) стандартизуется по содержащемуся в нем свободному III: в колбу на 100 *мл* отмеривают 3 *мл* прокипяченного молока, 27 *мл* субстрата и 3 *мл* 10%-ного NH_4OH. Если окраска совпадает с окраской стандарта в пробирке, содержащей 8,5 γ/*мл* III, субстрат применяют как «0,1*г* субстрат». Аналогично готовят субстрат в 2 раза слабее «0,05 *г* субстрат» (0,06 *г* I). Для определения в 2 пробирки с 1 *мл* испытуемого молока и молока прокипяченого приливают п 9 *мл* «0,1 *г* субстрата», выдерживают 22 часа в водяной бане при 37°; в другие 2 пробирки с 1 *мл* молока в каждой, приливают также по 9 *мл* «0,05 *г* субстрат». Окраска в пробирках с прокипяченным молоком должна совпасть с окраской в пробирках, по которым стандартизовался субстрат. По разнице в окраске между испытуемым и прокипяченным молоком находят содержание фосфатазы. 2) Для быстрого определения применяют другие кол-ва р-ров и, вместо молока прокипяченного, молоко, нагретое до 65° в течение 45 мин.; наблюдение окраски производят после 2-часовой выдержки. Метод признан более точным, чем методы Ашефенбурга и Мюллена, Кей и Грахама; применяемые реактивы стабильны, изменение окраски улавливается легко.

Н. Брио

53323. Определение бактерий кишечной группы в пастеризованном молоке. Вилсенс, Влесхаувер (De coliformtest bij 30° C voor gepasteuriseerde melk. Wilssens A., Vleeschauwer A. de), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent., 1956, **21**, № 1, 125—136 (флам.; рез. англ., франц., нем.)

Проверены различные методы определения бактерий кишечной группы (БКГ) в пастеризованном молоке и установлено, относятся ли микроорганизмы, растущие на дезоксихолатагаре, к этой группе. Выяснено, что т-ра 35° является максимальной для газообразования многих форм БКГ. Флора БКГ представлена Aerobacter и промежуточными видами, характерными для вторично инфицированного молока. Более точные и воспроизводимые результаты при определении БКГ в пастеризованном молоке получены при инкубации в условиях 30°, чем при 37°, особенно в жидкой среде.

А. Прогорович

53324. Полиэтиленовая бумага для молочной тары. Часть I. Бозони (La carta politenata per i contenitori del latte. Parte I, Bosoni A. G.), Mater. plastiche, 1955, **21**, № 8, 637—643 (итал.)

Описана новая система разлива молока в тару из полиэтилена, называемая «тетра-пак». Автомат стерилизует УФ-светом полиэтиленовую бумагу, изготовляет из нее тару в форме тетраэдра, наполняет ее молоком, плотно закупоривает и доставляет на транспортер. Производительность автомата 90 ед. в 1 мин. (готовится новая модель производительностью 180 штук). Емкость тары 1/10, 1/4 и 1/2 *л*. 2 автомата обслуживаются одним рабочим.

Н. Славина

53325. Режимы кратковременной высокотемпературной пастеризации с коротким периодом нагрева для смеси сливочного мороженого. Тобиас, Кауфман, Трейси (Pasteurization equivalents of high-temperature short-time heating with ice cream mix. Tobias J., Kaufmann O. W., Tracy P. H.), J. Dairy Sci., 1955, **38**, № 9, 959—968 (англ.)

Изучались производственные режимы пастеризации, эквивалентные лабор., при которых происходит уничтожение термоустойчивых бактерий, в частности Micrococcus sp. MS102. Установлено, что пастеризации смеси сливочного мороженого при 68,5—71° в течение 30 мин., в лабор. условиях эквивалентны производственные режимы при 86—90° в течение 0,8 сек. или 83—86° в течение 3,8 сек.

А. Орлов

53326. Факторы, влияющие на бактериальную обсемененность молочного мороженого. Зант, Мур (Some factors affecting bacterial counts of soft ice milk. Zant W. C., van der Moore A. V.), Food Technol., 1955, **9**, № 6, 285—289 (англ.)

Изучено влияние времени и т-ры инкубации при определении кол-ва бактерий чашечным методом в мороженом. Для определения бактериальной обсемененности молочного мороженого с содержанием 2—6% жира рекомендуется инкубация посевов на чашках в течение 3 дней при 25° или 4 дней при 21°. Термофильные микроорганизмы обнаружены в очень малом кол-ве. Относительно невелико кол-во протеолитич. и липолитич. микроорганизмов. Выдержка смеси для мороженого при повышенной т-ре в течение длительного времени, а также нарушение санитарно-гигиенич. условий при реализации мороженого повышают бактериальную обсемененность последнего.

В. Новикова

53327. Влияние степени сгущения молока на свойства обезжиренного сухого молока распылительной сушки. Влесхаувер, Пёйвелде (Invloed van de indikkingsgraad van de gecondenseerde melk op de eigenschappen van magere verstuivingsmelkpoeder. Vleeschauwer A. de, Puyvelde A. Van), Meded. Landbouwhogeschool en Opzoekingsstat. staat Gent, 1956, **21**, № 1, 137—151 (гол.; рез. англ., франц., нем.)

Изучена зависимость между степенью предварительного сгущения молока и дисперсностью, микроскопич. структурой, величиной частиц, плотностью и содержанием воздуха внутри частиц сухого обезжиренного молока (СМ). Установлено, что степень дисперсности СМ зависит от степени подсгущения. Процентное соотношение частиц различного размера в различных сортах разного СМ распылительной сушки постоянно. Наибольшее кол-во в исследованных сортах СМ составляют частицы диам. 6—12 μ. Объем воздуха внутри частиц СМ понижается и плотность повышается с повышением конц-ии сухих в-в в сгущенном молоке.

А. Прогорович

53328. Влияние кислотности сливок на свойства взбитых сливок. Ло (De invloed van de zuurtegraad van de slagroom op de eigenschappen van de opgeklopte room. Loo L. G. W. v. d.), Zuivel, 1956, **62**, № 37, 780—781, 783 (голл.)

Обзор. Библ. 10 назв.

Л. П.

53329. Измерение цвета топленого масла при хранении. Годель А., Молоч. пром-сть, 1956, № 2, 38—39

Для изучения причины появления фисташкового цвета (ФЦ) в топленом масле образцы молочного жира и топленого масла хранили в одинаковой таре параллельно при разных т-рах; изменение цвета определяли спектрофотометрически и визуально. Установлено, что изменение цвета находится в зависимости от т-ры хранения и протекает тем быстрее, чем она ниже. При —18° первые признаки ФЦ наблюдались через 3,5 месяца, при —10° позже, а при —5, 0 и +5° совсем не наблюдались. Спектральным анализом обнаружено, что свежий молочный жир (в бензине) имеет широкую полосу поглощения с максимумом на волне 452 *mμ*, свойственные каротину; кривые поглощения жира с измененным цветом

отличаются сдвигом полосы поглощения к УФ-части спектра и появлением дополнительного максимума. Образование ФЦ объясняется склонностью каротина к изомеризации и изменением устойчивости при увеличении его конц-ии в жидкой фракции жира в результате постепенной кристаллизации ее, а также обогащения ее при этом глицеридами ненасыщ. жирных к-т. Изменение цвета не сопровождается значительным изменением вкуса и аромата жира. А. Годель

53330. Микроскопическое определение распределения влаги в масле.— (Die mikroskopische Bestimmung der Wasserverteilung in Butter.—), Dtsch. Molkerei-Ztg., 1956, **77**, № 20, 677 (нем.)

См. РЖХим, 1957, 25318.

53331. Современные тенденции в сыроделии. Харпер, Кристофферсен (Current trends in cheese manufacture. Harper W. J., Kristoffersen T.), J. Dairy Sci., 1956, **39**, № 3, 342—344 (англ.)

Обсуждение путей механизации произ-ва швейцарского сыра и чеддер и причины потери или изменения вкуса сыров, выработанных новыми механизированными способами. Б. Хавкина

53332. Технология производства сыров типа фонтина. Гитти (La tecnologia dei formaggi a pasta pressata, non cotta del tipo ad imitazione fontina fabbricati nelle vasche meccaniche olandesi. Ghitti Cesare), Latte, 1955, **29**, № 6, 375—376; № 7, 453—454 (итал.)

Предыдущее сообщение см. РЖХим, 1957, 29064.

53333. Перспективы развития производства эмментальского сыра в Финляндии. Виртанен (Emmentaljuuston valmistuksen kehittymisestä ja tulevaisuudesta Suomessa. Virtanen Artturi I.), Karjatalous, 1956, **32**, № 11, 269—273 (финск.)

53334. Химический состав и питательная ценность венецианских сыров. Далла-Торре, Фонтанелла (Composizione chimica e valore alimentare di alcuni formaggi tipici del veneto. Dalla Torre G., Fontanella E.), Latte, 1955, **29**, № 10, 697—699 (итал.)

53335. Молочная сыворотка и отходы производства лактозы как источник витамина B_2. Опущинска, Суяк (Serwatka mleczna oraz melas polaktozowy jako źródło witaminy B_2. Opuszynska H., Sujak S.), Przem. rolny i spozywczy, 1954, **8**, № 11, 401—403 (польск.; рез. русск., англ.)

Витамин B_2, содержащийся в обезжиренном молоке, целиком переходит в сыворотку, в которой он содержится в кол-ве (в среднем) 168γ на 100 *мл*. В побочном продукте, получаемом при произ-ве молочного сахара, содержание витамина B_2 составляет 1520—3680 γ на 100 *мл* (в среднем 2389 γ на 100 *мл*). В. Новикова

53336. Очистка заводского оборудования на месте. Смит, Рот (Plant equipment cleaned-in-place. Smith Gail A., Roth Armin A.), Milk Plant Monthly, 1955, **44**, № 8, 27—30 (англ.)

Обсуждены различные способы мойки оборудования молочных з-дов по методу «очистка на месте». Этот метод успешно применяется к маслоизготовителям и фризерам непрерывного действия, к пастеризаторам, подогревателям, а также к частям оборудования, через которые можно подавать очищающий р-р под давлением. Линии и оборудование для холодного молока очищают циркуляцией хлорированных моющих р-ров с т-рой 52—60° в течение 15—20 мин. Линии и оборудование для горячего молока очищают двойной циркуляцией р-ров: первичная циркуляция щел. моющего средства при т-ре, на 5° превышающей т-ру молока, в течение 20—30 мин. и последующая циркуляция слабого р-ра к-ты в течение 15—20 мин. при т-ре 71°. А. Орлов

53337. Применение холода для хранения мяса. Лисулов (Primena hladnoće kod mesa. Lisulov Aleksandar), Tehnika, 1955, **10**, № 10, 1473—1482 (серб.; рез. нем.)

Обзор. Библ. 12 назв. З. Л.

53338. Мясо, высушенное в замороженном состоянии (методом сублимации). I. Приготовление и свойства. Таппель, Конрой, Эмерсон, Риджьер, Стюарт (Freeze-dried meat. I. Preparation and properties. Tappel A. L., Conroy A., Emerson M. R., Regier L. W., Stewart G. F.), Food Technol., 1955, **9**, № 8, 401—405 (англ.)

Изучены два способа обезвоживания кусков говяжьего мяса толщиной в 25 *мм*, а также рыбы и птицы: 1) пластмассовые лотки с кусками замороженного мяса в камерах при абс. давл. 0,1—0,2 *мм* и т-ре —40° на конденсоре обогревали ИК-лучами, 2) полые полки с кусками замороженного мяса при абс. давл. 0,6—0,7 *мм* и т-ре —34,4° на конденсоре обогревали циркулирующей горячей водой. Установлено, что оба способа обезвоживания дают хорошие результаты (спустя 24 часа влажность мяса снижается до 10%), однако установка с ИК-лучами дороже и контроль т-ры здесь затруднен, вследствие чего возможны местные перегревы. Органолептич. и физ.-хим. исследования качества высушенного в замороженном состоянии мяса показали, что оно сохраняет свойственный свежему мясу красный цвет и пористость структуры, не изменяет объем при высушивании, быстро восстанавливается (<5 мин.), давая продукт, близкий по свойствам к свежему мясу. В. Гурни

53339. Применение кремнийорганических соединений в мясной промышленности. Гринберг Т., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 61

Обзорная статья. А. П.

53340. О качестве колбасных изделий для армии. Илич (Kakve kobasičarske proizvode želi Armija. Ilic Vukasin), Tehnika, 1955, **10**, № 12, 1804—1807 (сербо хорв.; рез. нем.)

Обсуждение требований к качеству сырья, рецептуре и качеству готовых изделий. З. Л.

53341. О производстве копченых изделий из свинины. Шишкина Н., Каленова М., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 6—8

Для улучшения вкусовых качеств изделий из свинины и повышения их выходов рекомендуется при произ-ве тамбовских и воронежских окороков увеличить кол-во рассола, вводимого в них шприцеванием, до 8—12%; конц-ия шприцевального рассола при изготовлении сырокопченых окороков 18° Bé, копчено-вареных и вареных 16 Bé. Вымачивание окороков может быть заменено промыванием в воде с т-рой 30—40°. Варку окороков, а также ленинградских и ростовских рулетов следует проводить при 82—87°, а загрузку в варочные котлы при т-ре воды 87—90°. Для устранения потерь при зачистке готовых вареных и копчено-вареных окороков (6,7—7,8%) рекомендуется произ-во ветчины в формах. Наиболее целесообразным способом ускоренного посола окороков является посол через кровеносную систему. А. Прогорович

53342. Консервная промышленность (Дании) в 1956 году. Мясные консервы. Шак (Konservesindustrien ved årsskiftet. Kødkonserves. Schack W.), Konserves, 1956, **14**, В 12, 133—134 (датск.)

53343. К вопросу о пересмотре режима стерилизации мясных консервов в банке № 14. Апт Ф., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 52

На основании данных о термоустойчивости микроорганизмов, обсемененности консервов «говядина тушеная» перед стерилизацией в нормальных условиях произ-ва с мясом повышенной обсемененности, данных о проникновении тепла в банке № 14 во время стерилизации в производственных условиях, а также результатов бактериологич. анализов консервов за 3 года ре-

комендуется для проверки режим стерилизации консервов «говядина тушеная» по ф-ле (30—90—50)/120 с противодавлением 2,2 *атм*. В консервах, стерилизованных по этому режиму, мясо имело более плотную консистенцию и лучшее качество по органолептич. данным, чем в консервах, стерилизованных более длительное время. А. Прогорович

53344. Использование некоторых продуктов после убоя скота для производства ферментов. Н е з г о д з и н с к и й (Wykorzystanie niektórych productów poubojowych do produkcji enzymów. H i e z g o d z i ń s k i K r z y s z t o f), Gospod. mięsna, 1955, **7**, № 12, 12—13 (польск.)

Описан технологич. процесс произ-ва пепсина из слизистых оболочек желудков свиней и сычужного фермента химозина из сычугов молочных телят. З. Фабинский

53345. О профилактике заболеваний и промышленной санитарии (на мясокомбинатах). К у т у к о в В., П о л у т о р н о в а Т., Мясная индустрия СССР, 1957, № 1, 33—35

53346. Холодильное хранение птицы и яиц в Голландии. Т у к к е р (Congelamento del pollo da tavola nei Paesi Bassi. T u k k e r J. G.), Freddo, 1956, **10**, № 6, 29—31, 33 (итал.)

53347. Техника хранения яиц в холодильниках. К о п п и н и (Tecnica del freddo nella conservazione delle uova. C o p p i n i R.), Freddo, 1956, **10**, № 6, 19—25 (итал.)

Обзор. А. М.

53348. Холодильные камеры для хранения яиц. Ж и з е н (Almacenes frigoríficos para la conservación de huevos. G y s i n W.), Metalurgía y electr., 1956, **20**, № 231, 104—110 (исп.)

Описано несколько типов камер для хранения яиц и яичного меланжа, а также способы определения свежести яиц, организация работы камер и упаковочных помещений. Приведены планы холодильных камер. Е. Б.

53349. Изучение процесса порчи водных промысловых (XX). Рассмотрение порчи различных видов рыб (3). Влияние автолиза на порчу. С и м и д з у, Х и б и к и (水產物の腐敗に關する研究. XX. 魚種による腐敗の相違についての考察. 3. 自己消化の影響. 淸水亘, 日引重幸), 日本水產學會誌, Нихон суйсан гаккайси, Bull. Japan. Soc. scient. Fischeries, 1955, **21**, № 4, 267—270 (японск.; рез. англ.)

Наблюдается очень небольшая разница в кол-ве выделяющихся продуктов расщепления при порче нормальной и подвергшейся автолизу камбалы, но гистамина образуется больше в рыбе, подвергшейся автолизу. При порче макрели образуется больше летучих оснований и гистамина в рыбе, подвергшейся автолизу. Предполагают, что гистидин находится в бо́льших конц-иях внутри клеток, чем в межклеточном пространстве, и имеется различие в плотности клеточных стенок у этих двух видов рыб. У камбал стенки клеток плотнее и гистидин проходит сквозь них труднее; гистидин труднее подвергается действию бактерий. Часть XIX см. РЖХим, 1957, 50023. В. Гурни

53350. Использование антибиотиков для консервирования рыбы и морских продуктов. Б о й д, Б л у м, М ь ю р х е д, Т а р р (Use of antibiotics for the preservation of fish and sea foods. B o y d J. W., B l u h m H. M., M u i r h e a d C. R., T a r r H. L. A.), Amer. J. Public Health, 1956, **46**, № 12, 1531—1539 (англ.)

Обзор. Библ. 24 назв. С. Е.

53351. Копчение лососевых. Х е л м (Smoking salmon in half the time. H e l m e W i l l i a m), Industr. gas (USA), 1955, **34**, № 3, 12—13 (англ.)

Разделенные на филе лососевые подвергают на судне бочковому посолу и перевозят к месту переработки в рефрижераторах. Филе лососевых, вымоченное в течение суток в проточной воде, предварительно подсушивают осушенным холодным воздухом и коптят 4 часа при т-ре дыма 29° до достижения т-ры внутри филе 21°. Процесс сушки воздуха и копчения рыбы автоматизирован. За 7—9 час. работы установки можно коптить 4,5 *т* рыбы, получая ароматный вкусный деликатесный продукт. Готовый продукт упаковывают в полиэтиленовые пакеты и перевозят к месту реализации в сухом льду. С. Елманов

53352. Электростатическое копчение. С и к о р с к и й (Wedzenie elektrostatyczne. S i k o r s k i Z d z i s ł a w), Gospod. rybna, 1956, **8**, № 7, 8—10 (польск.)

Изложены теоретич. основы электростатич. копчения и его применение в Германии для копчения шпрот при напряжении 50 *кв* в течение 7—12 мин., в Лос-Анжелосе для копчения филе лосося при напряжении 16 *кв* в течение 17 сек., в Японии для получения коптильной жидкости, применяемой для мокрого копчения. Указана экономичность этого способа. См. также РЖХим, 1955, 1488. З. Фабинский

53353. Вопросы упаковки пищевых продуктов. К ю п е р (Der Lebensmittelhandel und seine Verpackungsprobleme. K ü p e r A r t u r), Neue Verpack., 1957, **10**, № 1, 14—15,7 (нем.; рез. англ.)

Кратко рассмотрены вопросы автоматич. и полуавтоматич. упаковки продуктов, о применении в ФРГ способа хранения яиц в искусств. оболочке вместо скорлупы, о применении фольги для упаковки мармелада. А. Емельянов

53354. Аппарат для определения газопроницаемости пластических пленок. Г е н д е р с о н, У о л л е с (A simple apparatus for determining gas permeability of flexible films. H e n d e r s o n R., W a l l a c e G. A.), Food Technol., 1956, **10**, № 12, 636—638 (англ.)

Описание, фотоснимок и чертежи деталей аппарата для испытания малопроницаемых пленок, применяемых в пищевой пром-сти для упаковки продуктов под вакуумом и в атмосфере инертных газов. С. Светов

53355. Упаковка мяса, колбасных изделий, солонины, рыбы и других морских продуктов. В е р л о (L'emballage des viandes, charcuteries, salaisons et semi-conserves, poissons et produits de la mer etc... V e r l o t), Etudes outre-mer, 1956, **39**, nov., 339—347. Discuss., 347 (франц.)

53356 К. Технология и технико-химический контроль хлебопекарного производства (Учебник для средн. спец. учебн. завед.). С а р ы ч е в Б. Г., М., Пищепромиздат, 1956, 404 стр., илл., 10 р. 10 к.

53357 Д. Технологическое оборудование консервных заводов и основные вопросы его совершенствования. Д и к и с М. Я. Автореф. дисс. докт. техн. н., Киевск. технол. ин-т пищ. пром-сти, Киев, 1957

53358 С. Бензоат натрия для пищевой промышленности (Benzoat de sodiu alimentar). Ст. PHP STAS № 5176: 1956 (рум.)

53359 С. Пшеничная мука. Методы исследования (Făină de grîu. Metode de analiză). Ст. PHP STAS № 90: 1956 (рум.)

53360 П. Способ приготовления пищевого продукта из крахмала. Г о ф м а н, К р и ц к о в с к и й, Д у а т т о, И н о (Sätt att framställa et näringsmedel av stärkelse. H o f m a n T. E. R., K r i z k o v s k y F. L. P., D o i t t a u P. E. R., H i n a u t G.) [N. V. W. A. Scholten's Aardappelmeelfabrieken, Soc. des Laboratories de Recherches pour Applications Industrielles (Solar)]. Шведск. пат. 150540, 28.06.55

Смесь крахмала с 20—60 об.% воды прессуют вращающимися вальцами до получения слоя толщиной (в сухом состоянии) 1—2 *мм*. Полученную массу подогревают до 100—180°, вращая вальцы со скоростью 1 об/мин., и затем сушат. Эта обработка производится так, что структура зерен крахмала разрушается, хлопья, получающиеся в результате измельчения образовавшихся пленок, в холодной воде не растворяются, а в теплой воде набухают в ограниченном объеме, что исключает возможность образования гомог. клейкого в-ва.
Л. Кондратьева

53361 П. Способ приготовления вспомогательного хлебопекарного средства. Брабендер, Кульман, Пагенштедт Verfahren zum Herstellen eines Backhilfsmittels. (Brabender Carl Wilhelm, Kuhlmann Wilhelm, Pagenstedt Bernd) [Brabender o. H.]. Пат. ФРГ 943041, 9.05.56

Хлебопекарное средство для улучшения качества хлеба готовят в жидком или сушеном виде из суспензии муки в воде (1 : 0,4—2,1), взбиваемой на машине с высоким числом оборотов в течение 5—30 мин. с такой силой и продолжительностью, чтобы вызвать распад набухших белковых кол. мицелл на возможно мелкие частицы. До начала взбивания можно добавлять к суспензии в-ва, способствующие набуханию и окислению клейковины, а также газообразованию при последующем брожении теста: ферменты, окислители и эмульгаторы, напр. аскорбиновую к-ту, препараты диастаза, молоко и молочные продукты. Для получения указанного средства в виде сухого порошка продукт после взбивания сушат при $\leqslant 50°$. Напр., 2850 *г* пшеничной муки взбивают в течение 12 мин. с 3000 *мл* воды в присутствии воздуха до получения жидкой однородной массы. Взбивание производят на цилиндрич. машине с водяным охлаждением (2700 об/мин.) Для приготовления теста берут 4750 *г* пшеничной муки, 1950 *г* взбитой водно-мучной суспензии, 2310 *мл* воды, 85,5 *г* соли и 171,0 *г* дрожжей. Замес проводят обычным способом на тестомесилке; первое брожение — 1 час, затем перебивка теста, второе брожение — 1 час, разделка (по 500 *г*), формовка и расстойка теста, выпечка 30 мин. при 235°.
А. Емельянов

53362 П. Пакет для упаковки пищевого продукта и способ упаковки. Банович (Packaged article of food and method of making the same. Banowitz Benjamin B.) [T. V. Time Foods, Inc.]. Пат. США 2741559, 10.04.56

Предлагается пакет для совместной упаковки кукурузы и масла для ее обжарки и способ упаковки. Для изготовления пакетов рекомендуется прозрачный листовой материал из синтетич. пластиков: полиэтилена, сарана и других, склеиваемых нагреванием. Прямоугольный пакет разделен на два узких отделения путем склеивания передней и задней стенок. Отделение пакета, расширенное в нижней части, наполняют кукурузой; отделение, расширяющееся кверху, наполняют жидким или твердым гидрогенизированным растительным маслом, предназначенным для обжаривания кукурузы. Наполненный пакет запечатывают склеиванием верхних кромок пакета путем нагревания. При наполнении пакетов их ставят в вертикальном положении в стойку, состоящую из удлиненного основания с продольным углублением, на котором расположены отделения для пакетов, образованные изогнутой несколько раз наподобие гармошки полоской листового металла, припаянной к основанию одним рядом сгибов. Другой ряд сгибов представляет собой верхние части перегородок между отделениями для пакетов. Каждая перегородка имеет V-образную форму в перевернутом виде. Нижняя часть каждого отделения стойки образована плоскими стенками, сходящимися под острым углом у основания стойки. Масло, налитое в узкую часть пакета, принимает плоскую форму пространства между перегородками. Стороны пакетов для кукурузы поддерживают более низкие перегородки. Твердое масло в расплавленном виде наливают в пакеты, установленные в стойках, во время медленного движения конвейера со стойками в охлаждающий тоннель с циркулирующим в нем холодным воздухом. По выходе из тоннеля пакеты с застывшим маслом наполняют кукурузой и запечатывают нагреванием вручную или на автоматич. механизме. Приводится схематич. чертежи пакета и приспособления для упаковки.
А. Кононов

53363 П. Способ обработки семенного картофеля для предотвращения преждевременного прорастания. Тойкка (Menettelytapa siemenperunai käsittelemiseksi ennenaikaisen itujen muodostumisen ehkäisemiseksi) [N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken]. Фин. пат. 27902, 10.09. 55

Для обработки семенного картофеля применяют препараты, содержащие 1,1,2,3,3,4,5,5-октахлорпентен-1.
М. Тойкка

53364 П. Производство молочных таблеток (Production of milk tablets) [Aplin & Barrett, Ltd]. Англ. пат. 738755, 19.10.55

Сухое обезжиренное молоко барабанной сушки покрывают водн. эмульсией гидрогенизированного жира, для чего молочный порошок пропускают через слой распыленной эмульсии. В молочный порошок может быть введено 0,1—0,5% жира. Перед сушкой к молоку можно добавлять краситель, а к сухому молоку витамин А в сахарной пудре. Эмульсия состоит из полностью гидрогенизированного пальмоядрового масла, глюкозодекстринового сиропа, метилэтилцеллюлозы и моностеарата глицерина.
Е. Жданова

53365 П. Способ производства сгущенного молока (Procédé de préparation de lait concentré liquide et lait obtenu par ledit procédé) [Coperative Condensfabriek «Friesland»]. Франц. пат. 1085224, 28.01.55 [Lait, 1956, **36**, № 355—356, 349 (франц.)]

Свежее молоко сначала пастеризуют, затем сгущают в вакууме, гомогенизируют, нормализуют, разливают в жестяные банки и возможно быстрее стерилизуют при 115—130° в течение 37 мин., после чего охлаждают до 80° или ниже и хранят до употребления при 0—15°. Можно стерилизовать сгущенное молоко при тех же условиях до разлива молока в банки и разливать стерилизованное молоко в банки в асептич. условиях. Наполненные банки выдерживают в течение небольшого промежутка времени при повышенной т-ре или немедленно охлаждают до 80° или ниже, затем хранят на холоду. При этих способах произ-ва не наблюдается свертывания или загустевания сгущенного молока. Н. Брио

53366 П. Искусственные кишечные оболочки. Шнекко (Konstgjorda korvjälster. Schnecko O.) [Kalle & Co. A.-G.]. Швед. пат. 150219, 31.05.55

Патентуются искусств. кишечные оболочки, имеющие на внутренней стороне устойчивый слой из высокомолекулярного алифатич. углеводорода.
Л. Кондратьева

53367 П. Способ улучшения вкуса, усвояемости и стойкости рыбы. Мейер (Process for the improvement of taste, digestibility, and stability of fish meat. Meyer Albert) [Calgon, Inc.]. Пат. США 2735777, 21.02.56

Свежую рыбу консервируют в р-ре NaCl, содержащем 0,2—2% к весу рыбы соединения поли-фосфорных к-т, напр. водорастворимую соль щел. металла или аммонийную соль пиро-, мета-, триполи- или тетрафосфорной к-ты, или же не растворимый воде кристаллич. К-метафосфат, который переходит в водорастворимую форму при добавлении Na- и NH_4-солей. В рассол добавляют также уксус и H_2O_2. Пример: Вымоченное в течение

24 час. филе сельди помещают в рассол, содержащий 6% уксуса, 9% NaCl, 0,1% 33%-ной H_2O_2 и 1% Na-пирофосфата. После 6 дней получают нежную, приятного светлого цвета сельдь, используемую затем для приготовления маринадов. Л. Кондратьева

53368 П. Способ посола и упаковки свежей и слабосоленой сельди. Эрасми (Sätt att salta och förpacka färsk eller lätt försaltad sill. Erasmie S. E. O. W.). Швед. пат.151498, 13.09.55

Свежую или слабосоленую сельд, после удаления жабер и внутренностей, упаковывают, заливая рассолом средней конц-ии, в водонепроницаемые пакеты, изготовленные из органич. материалов, напр. импрегнированной бумаги, регенерированной целлюлозы или искусств. смол или же из комбинации перечисленных материалов. В результате сельдь просаливается и созревает в мелкой таре, предназначенной непосредственно для целей распределения. Л. Кондратьева

53369 П. Способ приготовления основной приправы для супов и соусов, состоящей из смеси жира и муки. Янссон (Sätt att framställa en huvudsakligen av fett och mjöl bestående, i huvudsak vattenfri blandning, avsedd at användas som grundredning för såser, soppor och dylikt. Jansson A. L.). Швед. пат. 151692, 27.09.55

Муку добавляют к расплавленному жиру при т-ре ⩽50° (несколько выше точки плавления жира), после чего смесь при постоянном помешивании подогревают до т-ры ⩽140°. Полученную массу охлаждают до загустения и упаковывают. Л. Кондратьев

См. также: Витамины 16386Бх. Канцерогенное действие в-в, добавляемых к пище 17117Бх. Физ. и биохим. процессы при охлажд. и хранении мяса 17156 Бх. Применение побочн. продуктов ядерного реактора 51737. Загрязнение пищи пестицидами 51843. Очистка сточных вод в пищевой пром-сти 52113, 52121, 52122. Коррозия в молочной пром-сти 53432. Сушка в пищевой пром-сти 53509. Охрана труда в консервной пром-сти 53577

КОЖА. МЕХ. ЖЕЛАТИНА. ДУБИТЕЛИ. ТЕХНИЧЕСКИЕ БЕЛКИ

Редактор *О. В. Матвеева*

53370. Исследование кожи. Дас (Leather research. Das B. M.), Altech, 1955, **5**, 8—12 (англ.)

Рассмотрены 3 направления исследований в области кожевенной пром-сти в Индии: гистологическое, бактериологическое и химическое. М. Л.

53371. Фрейбергский международный коллоквиум химиков-кожевников. Фехер (A freibergi nemzetközi bőrvegyész kollégium. Fehér István), Bör és cipötechn., 1955, **6**, № 4, 73—74 (венг.)

53372. Индийские и китайские козьи шкуры как сырье для производства перчаточной кожи. Кшивицкий (Skóry kozie indyjskie i chińskie jako surowiec na produkt rękawiczkowy. Krzywicki Edward). Przegl. skórz., 1956, **11**, № 9, 215—221 (польск.)

При произ-ве перчаточной кожи из индийских и китайских козьих шкур для придания им требуемой растяжимости и рыхлости применяют спец. метод дубления, а также подготовительных операций. Приведена подробная методика выделки перчаточной кожи из этого сырья. J. Vaedtke

53373. Ввести на съемке и консервировании шкур новые технику и технологию. Горбатов В. М. (из доклада), Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 7—11

От качества съемки шкур зависят качество шкуры и туши, их товарный вид, а также уд. вес потерь, в результате прирезей мяса и жира, которые достигают в среднем 1 *кг* (на шкурах свиней — до 6 *кг*). Описаны новые механич. способы съемки шкур: механич. съемка с предварительным охлаждением туш, совмещение механич. и пневматич. способов съемки, применение агрегата марки «ФУА», электроножа Перко и т. д. Предложены мероприятия по внедрению механич. съемки шкур. Р. Колчина

53374. О качестве консервирования кожевенного сырья на мясокомбинатах. Люксембург М., Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 13—15

Отмечены преимущества консервирования мокросолением и в первую очередь тузлукованием по сравнению с сушкой. Перечислены важнейшие недостатки существующей практики тузлукования на мясокомбинатах: а) замедленность и неравномерность просаливания, б) нестандартность шкур по усолу и хим. составу, в) загрязненность мездры. Описывается установка для тузлукования в США, обеспечивающая равномерный и ускоренный просол шкуры и освобождающая мясокомбинат от трудоемкой операции досолки шкур в штабелях. Сопоставлены данные хим. анализа мокросоленой шкуры в СССР и в США. Методика первичной обработки кожсырья на наших мясокомбинатах устарела. Нужна новая организация работы, основанная на повышении эффективности и равномерности просаливания шкуры в тузлуке, на механизации обработки шкуры и на широком применении антисептиков. М. Люксембург

53375. Освоена новая технология тузлукования. Алексеев Н. Ф., Мясная индустрия СССР, 1956, № 5, 16—17

Разработана новая технология консервирования кожевенного сырья, по которой тузлукование осуществляется за 10 час. и получаются хорошие результаты. Содержание соли в шкуре составляет 10—11%, шкура остается эластичной, упругой и отвечает всем требованиям стандарта. Р. Колчина

53376. Сравнительные испытания эффективности порошкообразных инсектицидов ДДТ и ВНС против жучка-кожееда *Dermestes maculatus*. Вильямс (Comparative tests of the effectiveness of DDT and BHC dusting powders against the «hide or leather beetle», *Dermestes maculatus* degeer. (Col. dermestidae). Williams Gwyneth C.), J. Soc. Leather Trades' Chemists, 1956, **40**, № 8, 253—258 (англ.)

Лабораторные исследования показали, что инсектицид ВНС (содержащий 0,5% γ-изомера) вызывает гибель жучка-кожееда *Dermestes maculatus* за 24 часа, в то время как для ДДТ (5%-ная конц-ия) необходимо 48 час., причем за 48 час. погибают и 30% контрольных жучков, не подвергавшихся действию инсектицидов. Личинки менее подвержены действию инсектицидов: ДДТ вообще не действует на них, а ВНС вызывает их гибель после 24-час. действия порошка и 72 час. выжидания. З. Лебедева

53377. Исследование процесса золения козьих шкур. Кшивицкая (Z badán nad wapnieniem krajowych skór kozich. Krzywicka A.), Przegl. skórzany, 1956, **11**, № 10, 247—251 (польск.)

Изучалось влияние времени золения на свойства перчаточных кож, вырабатываемых из козьих шкур. Общее время обработки изменялось от 6 до 62 суток. Показано, что оптимальное общее время обработки 24—28 суток. К. Зарембо

53378. Взаимное влияние различных таннидов при дублении подошвенных кож. Мага, Ярошинская-Драбик, Штруб, Унгар, Гофман (Asupra influenţei reciproce a diverşilo ragenţi tananţi, în tanajul vegetal al pieilor pentru talpă. Maga Cornelia, Iaroşinschi-Dra-

ric Irina, Strub Const., Ungar Cabol, Hofman Tuli), Bul. Inst. politehn. Iaşi, 1956, 2, № 1—2, 123—130 (рум.; рез. русск., франц.)

Для выявления оптимального состава смеси таннидов (Т), обеспечивающего соответствующие физ.-хим. свойства кожи, проводили дубление экстрактами квебрахо, ели, дубовой древесины и валонеи, а также смесями этих экстрактов в различных соотношениях. Определяли изменение конц-ии Т и толщины кожи во времени. В результате взаимного влияния различных Т в р-ре увеличивается дисперсность частиц и однородность их размеров, что способствует более быстрому и равномерному поглощению их гольем. В отдельных случаях в результате взаимного влияния степень дисперсности частиц Т превышает величину, обеспечивающую коже полноту и равномерное дубление по всей толщине. Г. Маркус

53379. Выработка шорно-седельных (поясных) кож из свиного сырья без растительных дубителей. Овруцкий М. Ш., Брусиловский М. О., Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-т кож.-обув. пром-сти, 1956, сб. 8, 22—25

Предложена методика выработки указанных кож. Отмочно-зольные и преддубильные процессы проводят по единой методике выработки юфти. После пикелевания голье обрабатывают хромсульфитцеллюлозной смесью. Дубление проводят с применением 7% дубящих синтана ПЛ, СПС или ФЛ-3. Дубитель СПС дает более низкие коэфф. дубности, чем ПЛ, но по внешнему виду кожи, дубленные дубителем СПС, не хуже, чем дубленные ПЛ. Шорно-седельная кожа, выработанная без применения растительных дубителей, соответствует требованиям ГОСТ и успешно используется галантерейными фабриками. Применение данного метода значительно сокращает расход растительных таннидов, заменяемых сульфитцеллюлозным экстрактом и синтанами ПЛ и СПС. Р. Колчина

53380. Дубление полифосфатами и продуктами их фракционирования. Лассер (Tannage aux polyphosphates. Essais de tannage avec divers polyphosphates et les produits de leur fractionnement. Lasserre Raymonde), Bull. Assoc. franç., chemistes inds cuir, 1956, 18, № 1, 9—21 (франц.)

Были получены полифосфаты с различным соотношением Na_2O к P_2O_5 и ими были выдублены различные кожи, в которых определяли содержание Р и P_2O_5. Результаты показали, что полифосфатными соединениями можно проводить предварительное задубливание полуфабриката. Мол. вес полифосфатов должен быть ~2000 и отношение Na_2O к P_2O_5 ~1. При этом происходит наилучшее фиксирование полифосфата на волокне. Д. Горин

53381. Обзор современного состояния крашения кожи. Люшер (Ueberblick über den neueren Stand der Lederfärberei. Lüscher Ernst), Chem. Rundschau, 1956, 9, № 21, 469—470 (нем.)

53382. Уменьшение промокаемости юфтевых кож при помощи алюминиевого мыла. Родзевич (Obniżanie nasiąkliwości skórjuchtowych za pomocą mydeł glinowych Rodziewiez Olgierd), Przegl. skórzany, 1956, 1№ 9, 228—321 (польск.)

Обсуждаются явления, происходящие при поглощении воды кожей. При исследовании водостойкости кожи различают увлажнение, промокаемость и водопроницаемость. Гидрофобность волокон юфтевых кож можно увеличить введением алюминиевого мыла, которое вводится в кожу в виде р-ра в органич. р-рителях или в виде эмульсии. Возможно также образование их в коже при пропитке ее р-ром алюминиевой соли, а затем р-ром мыла, J. Vaedtke

53383. Нанесение искусственного лицевого слоя на технические кожи. Манка (Sporzadzania sztucznego lica na cholewy obiegowe. Manka Józefa. Zakład Skóry Technicznej Instytutu Przemysłu Skórzanego), Przegl. skórz., 1956, 11, № 8, 194—196 (польск.)

Изучалось нанесение лицевого слоя на детали из технич. кожи для повышения срока их использования, а также возможность применения при их произ-ве низкокачеств. сырья. Для нанесения искусств. лицевого слоя применяется эмульсия акриловой смолы (Corialgrund), а также воска «Т». J. Vaedtke

53384. Полиамидирование шевретa и нижнего спилка. Зайончковский А. Д., Ябко Я. М., Михайлов Н. А., Феоктистов В. К., Шмерлинг Б. М., Бернштейн М. Х., Гуськов Ф. Г., Парамонов В. Г., Глузман Г. М., Григориади М. Т., Легкая пром-сть, 1956, № 10, 22—26

Для получения доброкачественных материалов для верха обуви производили упрочнение спилка и шевретa пропиткой их р-рами различных спирторастворимых пластифицированных или непластифицированных полиамидов. Более полное проникновение полиамида в межволоконные пространства кожи достигалось пропиткой под вакуумом при разрежении 600 *мм* рт. ст. При прессовании упрочненного материала при 90° улучшается прочность держания лицевого слоя и внешний вид материала. Разработана методика упрочнения и отделки шевретa и спилка лаком 548 и ПФЭ 2/10. Шеврет и спилок, упрочненные этими лаками, по прочности держания лицевого слоя не уступают шевро и хромовому опойку. После обработки предел прочности при растяжении возрастает более чем в два раза, паропроницаемость достигает 2,2—2,5 *мг/см²час*. Р. Колчина

53385. Изменения линейных размеров и площади хромового выростка при тяжке на тянульных машинах и растяжке на рамах. Олейник Н. Н., Рабинович Ф. И., Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-т кож.-обув. пром-сти, 1956, сб. 8, 42—49

Изучалась возможность повышения выхода по площади хромового выростка в результате изменения порядка проведения тяжки на тянульных машинах и растяжки на рамах. Порядок растяжки кож на рамах существенно влияет на выход площади кожи, на изменение ее длины и ширины. При растяжке кож на рамах сначала по ширине, а затем по другим направлениям увеличивается ширина кож на 5—16% и площадь на 4—7% по сравнению с соответствующими размерами при растяжке кож обычным способом. Изменения физ.-мех. свойств при этом не обнаружено. Зависимость между кол-вом проходов рабочих органов тянульной машины по всей площади кожи и увеличением площади кожи после сушки на рамах не установлена. Тяжка чепрака при увеличенном числе проходов рабочих органов тянульной машины увеличивает площадь кожи после сушки на рамах значительно больше, чем при обычной тяжке. Для увеличения площади хромового выростка рекомендуется введение дополнительной тяжки чепрачной части выростка на тянульной машине. Растяжку на рамах рекомендуется производить в следующем порядке: по ширине, по длине, по диагоналям. Р. Колчина

53386. Процессы обработки хромовой кожи, производимые между сушкой и отделкой. Кане (Observations on box calf manufacturing operations between drying and finishing. Kahne F.), Tanner, 1955, 10, № 3, 15—16 (англ.)

Для обеспечения соответствующей влажности, кожи после сушки охлаждают в помещениях с непрерывной подачей воздуха, влажность которого должна быть 80—90%, что достигается орошением водой или паром. Условия и продолжительность обработки зависят от сорбционной способности кожи, а также от кол-ва

поступающего воздуха и его влажности. Сорбционная способность определяется как предварительной обработкой, так и условиями отжима и сушки кожи. Описаны также условия и методы увлажнения кожи опилками и путем погружения в воду. М. Ваньян

53387. **Влияние многократного увлажнения и сушки на промокаемость кожи. Раабе, Витановский** (Wpływ wielokrotnego uwadniani i suszenia na nasiąkliwość skór surowych. Raabe Edward, Witanowski Michał), Przegl. skórz., 1956, **11**, № 9, 221—224 (польск.)

Исследовалось влияние многократного увлажнения и сушки на изменение промокаемости кож растительного дубления (подошвенных и юфтевых), а также кож хромового дубления. У кож растительного дубления наблюдается повышение промокаемости, а у хромовых кож понижение промокаемости. J. Vaedtke

53388. **Прибор для измерения термических и эластических свойств шкуры и полученных из нее материалов. Фи, Колхун, Уитнауэр** (Instrument for measuring thermal and elastic behavior of hide and modified hide materials. Fee Jeanne G., Calhoun R. R., Witnauer L. P.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 10, 530—541 (англ.)

Описанным прибором измеряют удлинение и усадку шкур и кож, т-ру сваривания, модули упругости и деформацию скручивания под нагрузкой. Измерения можно производить в разных температурных условиях в воздушной или жидкой среде. Этот прибор недорог и прост в применении для заводской лаборатории. Приведено описание определения т-ры сваривания и степени усадки шкуры и дубленой кожи, обсуждено влияние дубления на жесткость при кручении и характеристика упругости до и после усадки материала. М. Люксембург

53389. · **Прибор для испытания усадки кожи. Манн, Мерхиб** (Transverse shrinkage tester. Mann C. W., Merhib C. P.), J. Amer. Leather Chemists' Assoc., 1955, **50**, № 12, 584—598 (англ.)

Метод определения т-ры сваривания кожи основан на измерении набухания (изменение толщины) кожи, сопутствующего уменьшению площади при сваривании. Описаны приборы 2-х типов для измерения т-ры сваривания. Первый тип прибора, имеющий оптич. систему контроля, пригоден не только для обычной нераспиленной кожи, но и для послойного анализа кожи на сваривание, для анализа малопрочных образцов и гольевого порошка. Во втором типе набухание образца при т-ре сваривания определяется автоматич. включением всей системы в электрич. цепь. Этот метод применим для измерения т-ры сваривания в воде при т-рах выше и ниже 100°. М. Люксембург

53390. **Методика определения истираемости подошвенной кожи. Овечкис Е. С.**, Науч.-исслед. тр. Укр. н.-и. ин-т кож.-обув. пром-сти, 1956, сб. 8, 186—231

Определение истираемости подошвенной кожи производится на видоизмененном стандартном приборе путем истирания циклами при чередовании истирания с «отдыхом». Экспериментально подтверждена пригодность предлагаемой методики испытания и прибора. Показано наличие зависимости между показателями истираемости и содержанием в коже гольевого в-ва, углами наклона пучков волокон и степенью удаления из кожи вымываемых в-в. Результаты работы позволяют наметить пути повышения износоустойчивости подошвенной кожи: 1) увеличением степени хромирования; 2) уменьшением содержания в коже вымываемых в-в; 3) исключением 2-кратной прокатки, введением контроля этой операции. Р. Колчина

53391. **Метод определения адгезии покрывной пленки к коже. Беркарт, Галлагер, Неэр** (Bonding film adhesion test for leather finishes. Burkart C. A., Gallagher N. D., Neher M. B.), J. Amer. Leather Chemists Assoc., 1956, **51**, № 8, 418—428 (англ.)

Результаты определения по этому методу не зависят от других свойств пленки, напр. ее эластичности. Медную пластинку склеивают при небольшом давлении с поверхностной пленкой на коже при помощи промежуточной пленки из термореактивной смолы (фенолформальдегидной). Прибор дает возможность получать при склеивании постоянное давление и создавать в процессе отверждения пленки определенную т-ру. После склейки определяют адгезию расслаиванием склеенной медной пластинки и полоски кожи на обычном динамометре. Прибор и метод были испытаны на кожах разных видов при различных условиях. Для большинства типов кож пригодны следующие условия склеивания: 150—170°, 10—20 сек., 0,56—0,84 *кГ/см²*. Виниловое покрытие на обивочной коже требует 200°. Поверхностная лаковая пленка не склеивалась даже при 225°. Для этого случая метод пока не может быть применен. Наименьшей адгезией обладают покрытия на козлине, средней — на верхней обувной коже из яловки и наибольшей — на обивочной коже из яловки. Изменения т-ры, давления и времени отверждения в указанных выше пределах не влияют заметно на результаты определения. И. Этингоф

53392. **О методе определения заряда вспомогательных материалов. Отто** (Über eine Methode zur Bestimmung der Ladungscharakters von Hilfsmitteln. Otto G.), Leder, 1956, **7**, № 6, 145—148 (нем.; рез. англ., франц., исп.)

Для определения знака заряда вспомогательных поверхностноактивных в-в, применяемых в кожевенной пром-сти, употребляют дисперсии анионных и катионных синтетич. смол. Напр., для катионных в-в применяют «индикатор А», а для анионных в-в — «индикатор К». Метод неприменим для продуктов, содержащих соли многовалентных металлов в кол-ве, превышающем «следы». И. Этингоф

53393. **О крашении овчин в сырье. Беднарчик** (O barwieniu skór baranich w stanie surowym. Bednarczyk Henryk), Przegl. skórz., 1956, **11**, № 8, 198—199 (польск.)

Описано проводимое в промышленном масштабе крашение овчин до дубления. Этот способ снижает стоимость произ-ва и сокращает производственный цикл на 50%. Крашение проводится обычным способом. J. Vaedtke

53394. **Изучение процесса получения дубящих хромовых солей восстановлением путем электролиза. II. Восстановление соединений Cr^{6+} в кислых растворах NH_2SO_3H и дубящие свойства полученных соединений. Комуро, Утида** (電解還元によるクロム鞣剤製造に關する研究．第2報．スルファミン酸酸性溶液中の Cr^{6+} 化合物の還元とその生成液の鞣製學的性質について．小室利光，内田隆），東京工業試験所報告, Токё кого сикэнсё хококу, Repts Govt Chem. Industr. Res., 1956, **51**, № 5, 199—205, XVII (японск.; рез. англ.)

Различные соединения Cr^{6+} в р-рах, подкисленных NH_2SO_3H (I), были электролитически восстановлены до Cr^{3+}. Проведено кондуктометрич. и потенциометрич. титрование полученных р-ров (синевато-фиолетового цвета) щелочью и изучены их дубящие свойства. Установлено, что для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} требуется по меньшей мере 3 *экв* I. В случае применения соединений Cr^{6+} в виде M_2CrO_4 или $M_2Cr_2O_7$ (где M — щел. металл) I требуется больше. Стехиометрич. соотношения между Cr^{6+} и I, цвет р-ра после восстановления и кривые титрования показали, что эти соли являются фиолетовой модификацией $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ или $[Cr(H_2O)_6]$-

$(O_3S\cdot NH_2)_3$. Для дубления их нужно подщелачивать, при этом цвет р-ра переходит в зеленый. Выдубленные образцы опойка имели т-ру сваривания и содержание Cr_2O_3 ниже, чем при обычном дублении. Это объясняется меньшей способностью I входить в комплекс, чем у H_2SO_4. С. Бреслер

53395. Экспериментальные работы по классификации дубильного сырья на галлотанниды и флоботанниды. Михалюк (Proby klasyfikacji garbnikow na galotaniny i flobotaniny. Michaluk Adam), Acta polon. pharmac., 1956, **13**, № 1, 65—75 (польск.; рез. русск., англ.)

Проведены серии качеств. анализов, позволяющих отнести танниды, содержащиеся в разных дубильных материалах, к группе галло- или флоботаннидов. Показано, что р-ция, предложенная Тризом для классификации дубильного сырья, имеет преимущество перед другими (Стясный), так как она удобна и дает возможность четко разделить танниды на указанные 2 группы. М. Люксембург

53396. Растительные дубильные материалы. Агарвал, Панде (Vegetable tanning materials of U. P. Agarwal R. K., Pande G. D.), Tanner, 1956, **11**, № 3, 13—16 (англ.)

Перечислены 36 растений, произрастающих в провинции Утар-Прадеш (Индия) и содержащих значительное кол-во таннидов в коре, плодах, листьях, корнях и других частях растения. Приведены цифровые данные о содержании таннидов и нетаннидов, а для некоторых из них и характеристика этих таннидов как дубителей. Все эти растения, хотя и достаточно распространенные, сравнительно мало изучены как дубители. Рекомендуется их систематич. изучение и применение как в отдельности, так и в смесях. З. Лебедева

53397. Химический анализ среднеазиатских дубителей. Мирзаев А. М., Тр. Ташкентск. с.-х. ин-та, 1956, вып. 7, 177—180

В Средней Азии для дубления кож широко используются корневища ревеня, конского щавеля и других местных дубителей. Хим. анализ показал, что эти дубители содержат: ревень — 13,65%, щавель — 13,54% дубящих в-в. Эти дубители имеют промышленное значение. Р. Колчина

53398 К. Производство юфти. Рамм С. Н., М., Гизлегпром, 1956, 144 стр., илл., 5 р. 25 к.

53399 П. Способ дубления рыбьих шкур. Тшенсинский (Sposob garbowania skór rybich. Trzęsiński Piotr) [Morski Instytut Rybacki]. Польс. пат. 37821, 5.07.55

Предложен способ дубления рыбьих шкур солями хрома, растительными дубителями с добавкой и без добавки синтанов. Шкуры после отмоки золят в известковых зольниках с добавлением $CaCl_2$ без обострителей, а затем мягчат препаратами, изготовляемыми из внутренностей морских рыб. Затем шкуры без пикелевания дубят в слабых р-рах хромовых солей или растительных таннидов. Дальнейшие операции обычные. Пример: подобранную партию отмачивают 4—8 час. в проточной воде (15°) и после обтекания (1 час) взвешивают. Ослабляют чешую в р-рах 3—5% CaO с прибавлением 0,1—0,3% $CaCl_2$ при 15—18° 10—24 часа. Чешую удаляют стальными щетками и голье промывают. Лицевой слой обрабатывают зазубренными молотками. Промывают 5—12 час. в проточной воде. Мягчат препаратами из рыбьих внутренностей в кол-ве 0,5—1,2% от веса шкур при pH 7—8, при ~20° 16—18 час. После промывки 15—30 мин. и обтекания проводят хромовое дубление однованным способом. Голье закладывают в 5%-ный р-р соли, вращают 15—20 мин. Добавляют при вращении 4—5 час. малыми порциями р-р хромовой соли, р-р соды (0,5% от веса голья), промывают, нейтрализуют в р-ре $NaHCO_3$ (1,5% от веса кожи) при 30—35°. Дальнейшие операции как обычно. М. Люксембург

53400 П. Способ крашения хромовых кож. Кшивицкий (Sposób barwienia skór chromowych. Krzywicki Edward) [Politechnika Warszawska. Zakład Technologii Organicznej II.]. Польск. пат. 36384, 1.02.55

Голье после промывки пропитывают водн. р-ром соли Fe^{2+}, а затем на волокне окисляют Fe^{2+} в Fe^{3+}. Голье можно сначала пропитать водн. р-ром окислителя, а затем водн. р-ром соли Fe^{2+}. Пример. Отбеленный полуфабрикат промывают чистой водой при 25° и после короткого обтекания красят в ванне, содержащей: 200% воды (25°), 4% $FeSO_4\cdot 7H_2O$ и 0,6% CH_3COONa, вращают 45 мин. и добавляют: 0,3% $K_2Cr_2O_7$ и 0,4% HCOOH, растворенных в 15% воды (20°). После 35—40 мин. дальнейшего вращения кожи выгружают, промывают в чистой теплой воде и нейтрализуют в барабане 250% воды и 1,75% $NaHCO_3$. Разрез кожи должен иметь pH 5,5—6,0. И. Люксембург

53401 П. Метод крашения кож и мехов нерастворимыми азокрасителями. Конигштейн (Process of dyeing skins and furs with insoluble azo dyestuffs. Konigstein Werner Kirst) [Farbwerke Hoechst Akt.-Ges. vormals Meister Lucius & Bruning]. Канад. пат. 509245, 18.01.55

Материал, подлежащий окраске, обрабатывают в щел. среде CH_2O и р-ром азосоставляющей, содержащей по меньшей мере одну OH-группу и способной сочетаться в орто-положении к этой группе. Краситель проявляют обработкой р-ром диазосоставляющей. Применение диазосоставляющих, содержащих сильно отрицательные заместители, облегчается предварительной обработкой материала в-вами, выделяющими кислород (напр., р-ром гипохлорита щел. или щел.-зем. металла). Материал можно также предварительно обработать р-ром карбоната натрия, а затем CH_2O и щел. р-ром азосоставляющей. В качестве азосоставляющей можно применять соединения бензольного, нафталинового или антраценового ряда, карбоциклические или гетероциклические, не содержащие других групп, придающих растворимость, кроме OH-групп. И. Этингоф

53402 П. Способ отделки кожи. Пектор, Ондрачек (Spůsob úprawy usni. Pektor Vladimir, Ondracek Jaroslav). Чехосл. пат. 84665, 1.10.55

Для отделки кожи применяют аппретуры, содержащие наряду с казеиновыми покрывными красками также водн. дисперсию эфиров акриловой к-ты. Аппретируют кожи в мокром состоянии до сушки. Пример состава аппретуры (для втирания в мокрую кожу): тестообразная казеиновая покрывная краска (I) для кожи 20%, белковое связующее (20% сухого в-ва) (II) 5%, водн. дисперсия полиакриловой смолы (40% сухого в-ва) (III) 16% и воды до 100%. Состав аппретуры для обрызгивания мокрой кожи: I 20%, II 5%, III 8—12% и воды до 100%. М. Люксембург

53403 П. Заменитель лака. Юскевич, Швейкерт (Lakier zastępczy. Juskiewicz Józef, Schweikert Jan) [Związek Branzowy Spółdzielni Chemiczno-Mineralnych Województwa Łódzkiego i. m. Lodzi]. Польск. пат. 36418, 20.11.54

Для изготовления заменителя лака вместо дифицитного льняного масла применяют померсоловое масло, являющееся отходом произ-ва мерсапона — моющего средства, получаемого из мерсола (побочный продукт при синтезе бензина). В состав вводят также канифоль, предварительно обработанную гашеной известью, лаковый бензин и сиккатив. Пример. Состав заменителя

лака (в вес. ч.): 43,7 канифоли, 15,5 померсолового масла, 34,4 лакового бензина, 2,7 сиккатива и 3,7 гашеной извести. Померсоловое масло нагревают в котле до 120—130° и выдерживают при этой т-ре 2—3 часа до полного обезвоживания. Охлажденное до 110° померсоловое масло смешивают с канифолью, предварительно обработанной известью, и при этой т-ре добавляют $\sim^1/_5$ всего кол-ва бензина, охлаждают до 50—60°, после чего подливают остаток бензина и прибавляют сиккатив. М. Люксембург

53404 П. Средство для чистки замшевой кожи. Прокопович (Środek do czyszczenia skór zamszowych. Prokopowicz Irena), Польск. пат. 37724, 30.07.55

Предлагаемое средство состоит из высушенной массы, представляющей отход произ-ва крахмала из картофеля, с прибавлением или без прибавления красителя. М. Люксембург

53405 П. Способ извлечения таннидов из трудно экстрагируемых дубильных материалов. Вебер (Způsob vyluhování těžko vyluhovatelných třísliv. Weber Helmut). Чехосл. пат. 83579, 1.04.55

Дубильные материалы, напр. китайские чернильные орешки, миробаланы, сумах, перед экстрагированием тщательно смешивают с в-вами, увеличивающими объем смеси, напр. солома, березовый прут, деревянная стружка, после чего производят экстрагирование при 50—65°. Пример. 2000 *кг* китайских чернильных орешков тщательно перемешивают с 50 *кг* деревянной стружки, после чего производят экстрагирование таннидов по обычному принципу противотока: сливанием крепкого сока с свеже загруженных материалов при 50° и заливкой водой 65° уже экстрагированного материала. М. Люксембург

53406 П. Способ получения продуктов конденсации. Ширм (Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten. Schirm Erik) [VEB Hydrierwerk Rodleben]. Пат. ГДР 9434, 28.03.55

Доп. к пат. ГДР 8338 (РЖХим, 1956, 21279), по которому дубители получают конденсацией отработанных сульфитных щелоков с ароматич. сульфамидами и альдегидами или с метилольными соединениями сульфамидов или их эфиров с галоидоводородными к-тами. Предложено р-цию конденсации проводить при pH>7, предпочтительно между 7 и 8. Пример. 318 вес. ч. слабощел. (Na_2CO_3) сульфитцеллюлозного экстракта (аналитич. показатели: дубящие в-ва 22,42%, недубящие в-ва 33%, доброкачественность (ДК) 40,5%, влажность 44,58%, зольность 11,92%, pH после 5-кратного разбавления — 7,35) смешивают при ~20° с 80 вес. ч. *м*-$C_6H_4(SO_2NH_2)_2$ и 55 вес. ч. 37%-ного водн. р-ра CH_2O, нагревают до 90° и перемешивают 12 час. при 90—97°. После охлаждения получают 439 вес. ч. клейкой твердой желто-бурой прозрачной массы (дубящие в-ва 37,3%, недубящие в-ва 26,7%, доброкачественность 58,3%, влажность 36%, зольность 10,05%), которая после сушки на воздухе при 98—100° дает 264 вес. ч. сухого продукта, содержащего 61,7% дубящих в-в, 36,9% недубящих в-в, доброкачественность ~62,5% и 15,3% золы при влажности 1,4%. При проведении р-ции в кислых условиях, согласно основному пат. 8338, доброкачественность составляет 40—50%. Я. Кантор

53407 П. Способ получения синтетических дубителей. Штатер, Рейх (Verfahren zur Herstellung von synthetischen Austauschgerbstoffen. Stather Fritz, Reich Günter). Пат. ГДР 10016, 4.07.55

Растворимые в холодной воде дубители на основе лигнофенолов получают нагреванием последних при ~100° в щел. среде со щел. сульфитом и CH_2O в присутствии одноядерных многоатомных фенолов, напр. пирокатехина, резорцина или их техн. смесей, кол-во которых в реакционной среде может изменяться в широких пределах, причем с повышением конц-ии оксиарилов должна повышаться и конц-ия CH_2O; конц-ия же сульфита может быть понижена. Полученные дубители можно смешивать или конденсировать с необработанными или обработанными щелочью очищ. сульфитными щелоками, что повышает способность получаемых дубителей растворять флобафены. Пример. 1000 *г* очищ. щелочью сульфитных щелоков (32° Bé) нагревают 2 часа при 180° с 1000 *г* NaOH, плав после охлаждения растворяют в воде, подкисляют HCl до pH 3,5 и высушивают выпавший лигнофенол. В 3-горлой колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, растворяют 100 *г* полученного лигнофенола и 25 *г* пирокатехина в 125 *г* 10%-ного NaOH, добавляют 25 *г* Na_2SO_3, нагревают смесь до 80°, добавляют в течение 30 мин. 125 *г* 30%-ного CH_2O, нагревают дополнительно 4 часа при 100°, выливают в насыщ. р-р $(NH_4)_2SO_4$ и подкисляют 50%-ной H_2SO_4 до pH 3,5. Выпадающий при этом смолоподобный дубитель растворяется без остатка в воде в любых соотношениях. Дубленные кожи отличаются хорошим наполнением и приятной окраской. Я. Кантор

См. также: Ферменты для кожевенного произ ва 17157Бх

ПРОЧИЕ ПРОИЗВОДСТВА

Редакторы *В. И. Елинек, В. Д. Матвеев, Н. А. Ширяева*

53408 П. Процесс изготовления полупроводящего слоя. Робийар (Procédé pour l'obtention de couches semi-conductrices. Robillard J. J. A.). Франц. пат. 1064045, 10.05.54 [Chem. Zbl., 1955, **126**, № 27, 6385 (нем.)]

Полупроводящий слой наносят испарением Ge в вакууме (10^{-7}—10^{-8} *мм* рт. ст.) с очень небольшими добавками других элементов, напр. Sb или Al, при этом подложка нагревается до 350—500°. Al или Sb могут наноситься испарением после покрытия подложки слоем Ge; затем производят тепловую обработку, при которой добавки диффундируют в слой Ge. Г. Масленникова

53409 П. Способ обработки баллонов для люминесцентных ламп. Гастин (Method of treating fluorescent lamp bulbs. Gustin Daniel S.) [Westinghouse Electric Corp.]. Пат. США 2709644, 31.05.55

Снижение коэфф. трения поверхности стеклянных баллонов, покрытых люминофорным слоем, уменьшает силу удара при их столкновении и снижает брак по отвалу люминофорного слоя. Уменьшение коэфф. трения получают при погружении баллона после мойки в водн. р-р, содержащий 2—10 вес. % сульфата Al, при 38°. При этом Na на поверхности стекла замещается на Al и образуется сульфат Na. Баллоны промывают водой до удаления сульфата Na, сушат, наносят на них люминофорный слой и отжигают. Б. Гугель

53410 П. Способ эмалирования электрических проводников (Processes for enamelling electric conductors [Pirelli Soc. Per Azioni]. Англ. пат. 733729, 20.07.55

Изоляцию из поливинилацетата (или крезолформальдегидной смолы), наносимую на проводники, покрывают защитным слоем эмали. Последняя может состоять из дегидратированного касторового масла, модифицированной смоляными к-тами фенольной смолы, сиккатива (содержащего Co), бензина и скипидара. Рекомендуется наносить 2 слоя эмали. И. Смирнова

53411 П. Способ склеивания изделий, особенно из металлов. Мюллер, Нишк (Verfahren zum Verkleben von Gegenständen, insbesondere von Metallen.

Müller Erwin, Nischk Günter) [Farbenfabriken Bayer A.-G.]. Пат. ФРГ 943182, 17.05.56

Способ склеивания изделий, особенно из металлов, с помощью продуктов превращения диазоцианатов сполиокси соединениямиотличается тем, что применяются такие многоатомные спирты, которые имеют по крайней мере две алифатич. связанные гидроксильные группы и одно ароматич. кольцо, причем берется избыток (~100%-ный) диазоцианата по отношению к содержанию гидроксильных групп в полиоксисоединении. Можно также применять смесь нескольких полиоксисоединений (вместо одного), которые содержат по крайней мере две алифатически связанные гидроксильные группы и одно бензольное кольцо. Склеивание осуществляется при нагревании или в присутствии третичных особенно слабых оснований. В качестве диазоцианатов могут служить гексаметилен-, толуилен-, *n*-фенилендиазоцианат. Адгезия склеенных Al-пластинок составляет 258—406 *кг/см²*. Склеивающее в-во имеет повышенную устойчивость к воде и щелочам. Даны примеры приготовления склеивающих составов. П. Щиголев

53412 П. Щелоче- и кислотоупорная замазка. **Химсуэрт** (Acid and alkali resisting cements. Himsworth F. R. and others) [Imperial Chemical Industries, Ltd]. Англ. пат. 719778, 8.12.54 [Corors. Prevent. and Control, 1955, **2**, № 6, 58 (англ.)]

Замазка состоит из инертного наполнителя, водорастворимого силиката и ускорителя схватывания (Na_2SiF_6 или этилацетат). В состав входит также полиэтилен или поливинилхлорид (желательно в тонкораздробленном состоянии). После нанесения замазку нагревают до т-ры, достаточной для расплавления термопласта (⩾100°). С. Кругликов

53413 П. Волокнистый материал, пригодный для фильтрации (Fibrous product suitadle for filtering) [Paper Patents Co.]. Англ. пат. 739751, 2.11.55

Фильтровальную бумагу и подобные ей материалы пропитывают продуктом конденсации меламина, альдегида и модифицированного крахмала. Крахмал может быть предварительно хлорирован, окислен, подвергнут ферментативной или кислотной обработке. Р-р крахмала готовят при 86° и оставляют при 50° на ночь. Пример. 844 *кг* 11,5%-ного р-ра модифицированного крахмала смешивают с 16,3 *кг* меламиноформальдегидной смолы в 33,1 *кг* холодной воды. Полученный р-р употребляют для пропитки 6-слойного полотна, которое высушивают и отверждают при 99,2—113°. Л. Михеева

КОРРОЗИЯ. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ

Редактор *И. Я. Клинов*

53414. Бельгийская центральная исследовательская организация по коррозии металлов. — (The Belgian corrosion research centre «Cebelcor».—), Corrosion Technol., 1956, **3**, № 9, 295—296 (англ.)

Обзор 4 деятельности Бельгийской центральной исследовательской организации по коррозии металлов («Cebelcor») с начала 1955 г. по май 1956 г. в области теоретич. и прикладных исследований, консультационной, лекционной и издательской работы. И. Левин

53415. Проблема поверхности металлов. **Кухарчик** (Betrachtungen über das Problem der Metalloberflächen. Kucharcik Lothar), Techn. Rundschau, 1956, **48**, № 35, 1—3 (нем.)

Обзор явлений, происходящих на поверхности металлов (возникновение местных элементов, потенциалы металлов, влияние поляризационных явлений, коррозионные потенциалы, электрополировка, коррозия и защита от нее). В. Зиновьев

53416. Защита от коррозии. **Крюгер** (Qualitätssteigerung durch Verhütung von Korrosion. Krüger P.), Fertigungstechnik, 1956, **6**, № 11, 496—502 (нем.)

В соответствии с немецким стандартом DIN 50900 приведена характеристика продуктов коррозии, образующихся при хим. и электрохим. разрушении различных металлов. Рассматриваются факторы, способствующие протеканию коррозионных процессов. Приводится ряд напряжений металлов с указанием их потенциала по отношению к водородному электроду и по отношению к другим металлам. Перечислены существующие методы защиты различных металлов от коррозии и дан ряд практич. примеров эффективной защиты. Библ. 8 назв. Я. Матлис

53417. Электрохимические свойства поверхностных слоев чистого железа, находящихся в напряженном состоянии. **Отани** (純鐵表面の加工層の電氣化學的性質・大谷南海男），日本金屬學會誌, Нихон киндзоку гаккайси, J. Japan Inst. Metals, 1956, **20**, № 7, 400—403 (японск.; рез. англ.)

Исходя из предположения, что коррозия чистого Fe определяется как анодным, так и катодным процессом, автор исследовал электрохим. свойства поверхностных слоев этого металла, находящихся в напряженном состоянии после полировки различными способами. Изучено изменение толщины, электродный потенциал поверхностного слоя и свободная энергия активации р-ции водородного электрода. В. Левинсон

53418. Механизм окисления металлов и сплавов при повышенных температурах. **Бенар** (Le mécanisme de l'oxydation des métautaux et alliages aux températures élevées. Benard J.), Métaux (corros.-inds), 1956, **31**, № 371—372, 306—310 (франц.)

Краткое описание существующего взгляда на механизм окисления металлов и сплавов при повышенных т-рах; отмечается роль примесей в металле и окислительной среде. И. Левин

53419. Сухое окисление железа и стали. **Браукере, Матис-Сольвель** (L'oxydation sèche du fer et de l'acier. Brouckere Lucia de, Mathys-Solvel Madeleine), Ind. chim. belge, 1955, **20**, № 1, 35—53 (франц.; рез. фламанд., англ., нем.)

Изучение механизма сухого окисления железа с 0,03% C и стали с 0,09% C чистым воздухом при 100—900° в зависимости от состава и состояния поверхности металла, влияния различных факторов (время выдержки, характер обработки поверхности и др.) показало, что железо окисляется быстрее стали при всех т-рах, а механически полированная поверхность (между 300—400°) быстрее электролитически полированной. Состав пленок зависит от т-ры и длительности нагрева. Пленка состоит из γ-Fe_2O_3 после выдержки: в течение 5 мин. при 100—300°, 15 мин. при 100—200° и 30 мин. — 2 часа при 100°. После 5 мин. нагревания при 400°, 15 мин. при 300—400° и 30 мин.— 2 часа при 200—300° пленка состоит из смеси γ-Fe_2O_3+ Fe_3O_4. Выдержки 5—15 мин. при 500—600° или 30 мин.— 2 часа при 400—600° дают смесь α-Fe_2O_3+ Fe_3O_4. Ниже 425°

в начале образуется Fe_2O_3, затем растворение и диффузия железа в Fe_2O_3 дают Fe_3O_4, образующийся только при толщине слоя Fe_2O_3 в 100—150 А, что объясняется зависимостью скорости диффузии железа и кислорода от толщины окисной пленки. При большей скорости диффузии кислорода пленки состоят из чистого γ-Fe_2O_3; с утолщением пленок в глубоких слоях возникает Fe_3O_4 и р-ция идет на границе 2 окислов. При большей диффузии железа тонкие слои состоят из Fe_3O_4, а Fe_2O_3 образуется с их утолщением. Повышение т-ры при постоянной толщине пленок ускоряет диффузию железа и увеличивает конц-ию Fe_3O_4. Выше 425° скорость окисления возрастает, образуется FeO, однако механизм р-ции еще не выяснен. Пленки до 4 μ толщиной с преобладанием Fe_3O_4 на железе плотно прилегают; на стали пленки самостоятельно отслаиваются при толщине п,5 μ. Установленное быстрое образование Fe_2O_3 у неарочно держащихся пленок позволяет считать его продуктом вторичной р-ции между пленкой и кислородом, 1 не первичным продуктом окисления, как при т-ре $<425°$. Библ. 10 назв. Т. Шалаева

53420. Связь между коррозионной стойкостью металлов и тонкими пленками на их поверхности. Родин (The relation of thin films to corrosion. Rhodin Thor N.), Corrosion, 1956, **12**, № 9, 55—65 (англ.)

Отмечается, что коррозионная стойкость нержавеющих сталей и других сплавов на железной основе тесно связана с составом и структурой тонких пленок на их поверхности. На примере поведения нержавеющей стали марки 304 в 10%-ном р-ре $FeCl_3$ показано, что с увеличением толщины пленки, получавшейся в результате обработки стали в р-ре, содержавшем 5% HNO и 0,5% $K_2Cr_2O_7$, при 60° скорость коррозии увеличивается. В составе тонкой пленки (30А) содержание Si, Fe и Ni в несколько раз больше, а Cr — в несколько раз меньше, чем в толстой пленке (300А). Улучшение коррозионной стойкости стали 316 L с повышенным содержанием Si связано со значительным увеличением в пленке содержания Si и Mo и уменьшением в ней содержания Fe. Указывается, что свойства пленки зависят и от других составляющих в сплаве. Защитная способность пленок против язвенной коррозии увязывается с гидратированными гетерополикислотами, содержащими окислы Si и Mo. И. Левин

43521. Строение окалины на хромистых сталях. Йерян, Ранделл, Лонго (The structure of oxide scales on chromium steels. Yearian H. J., Randell E. C., Longo T. A.), Corrosion, 1956, **12**, № 10, 55—65 (англ.)

Изучение строения окалины, проведенное на 4 промышленных хромистых сталях с содержанием 5,76, 13,72, 17,45 и 26,31% Cr, путем выдержки этих сталей до 100 час. в атмосфере кислорода или при пропускании воздуха при 700—1160° показало, что окалина может быть 2 типов. Тип А наблюдался в тех случаях, когда скорость коррозии стали не превышала ~4 *г/м²час*, а тип Б — при значительно большей скорости коррозии. В условиях, близких к критич., окалина типа А в процессе окисления превращается в окалину типа Б. Основной составляющей окалины типа А является Cr_2O_3, которой обычно сопутствует α-Fe_2O_3. С повышением содержания Cr в стали содержание α-Fe_2O_3 в окалине уменьшается. При высоких т-рах или при больших выдержках образуются разб. твердые р-ры одной фазы в другой. При наличии в стали нескольких десятых процента Mn в окалине типа А могут содержаться большие кол-ва $MnCr_2O_4$, особенно в высокохромистых сталях, при проведении опытов на воздухе и при низких т-рах. Окалина типа Б состоит из 2 слоев. Внешний слой во всех отношениях напоминает слой Fe_3O_4 и Fe_2O_3, образующиеся на чистом Fe; основная же часть внутреннего слоя, соответствующая слою FeO на чистом Fe, является твердым р-ром $FeFe_{(2-x)}Cr_xO_4$ шпинельного типа. Значение x по всему внутреннему слою находится в пределах 0,5—1,5. Вблизи металла x быстро поднимается до 2, а вблизи слоя Fe_3O_4 x быстро падает до 0. С увеличением содержания Cr в стали, с повышением т-ры и продолжительности процесса окисления величина x растет. Полученные эксперим. данные рассматриваются с точки зрения предложенной фазовой диаграммы Fe — Cr — O, а также с точки зрения динамики процесса образования окалины. И. Левин

53422. Определение величины pH воды нефтяных скважин. Роджерс (Calculation of the pH of oil well waters. Rogers Walter F.), Corrosion, 1956, **12**, № 12, 19—25 (англ.)

Для изучения причин коррозии оборудования нефтяных скважин необходимо знать pH воды в тех участках скважины, в которых металл подвергается коррозии. Величина pH воды на выходе из скважины может отличаться от pH жидкости внутри последней в связи с потерей кислых газов при снижении давления. Разработана методика расчета pH (с учетом потери летучих кислых газов) для 3 типов буровых вод: рассолы нефтяных скважин, pH которых определяется соотношением CO_2: HCO_3^-; рассолы, кислотность которых определяется гидролизом солей Ca и Mg при наличии органич. к-т; конденсационные воды. А. Мамет

53423. Влияние механических деформаций на кинетику коррозионных и электрохимических процессов. Антонова Л. Г., Красильщиков А. И., Тр. Гос. н.-и. и проект. ин-та азот. пром-сти, 1956, вып. 6, 314—321

Описана конструкция ячейки для измерения потенциалов электродов в виде проволоки, находящейся под напряжением растяжения в области пластич. деформации, при наложении постоянного тока катодного или анодного направления. Согласно принятой методике сила поляризующего тока фиксировалась постоянной, и наблюдалось изменение ε со временем без нагрузки и после растяжения образца. Измерения проводились с Cu в подкисленном р-ре 0,1 н. $CuSO_4$, Ag в 0,025 н. $AgNO_3$, Fe (отожженным) и Ni в 0,1 н. KOH, Fe в 2,75 н. NH_4NO_3. Высказывается предположение, что наблюдаемое влияние механич. деформации на ε и кинетику электрохим. процессов связано с изменением скачка потенциала в поверхностном слое металла и каталитич. действием деформации металла. Особенно заметный эффект сдвига ε в отрицательную сторону при растяжении, достигавший почти 1 *в*, наблюдался в отношении пассивного Fe в щел. р-ре. А. Шаталов

53424. Современные представления о межкристаллитной коррозии. Житнянский (Ako sa nám javí interkryštalická korózia dnes a ako ju detekujeme. Zitňansky Bohumil), Zvárač. sbor., 1956, **5**, № 3, 444—457 (словац.; рез. русск., нем.)

Обзор по вопросам межкристаллитной коррозии, особенно аустенитных Cr-Ni-сталей, и меры борьбы с ней. Автором разработан экспресс-метод исследования склонности основного металла и сварных швов к межкристаллитной коррозии. В. Левинсон

53425. К вопросу о межкристаллитной коррозии и коррозии под напряжением гомогенных твердых растворов Cu-Au и Cu-Zn и способных к распаду твердых растворов Al-Zn-Mg. Клатте (Zum Problem der interkristallinen und der Spannungskorrosion an den homogenen Kupfer-Gold- und Kupfer-Zink- und an ausscheidungsfähigen Aluminium-Zink-Magnesium Mischkristallen. Klatte Heinrich), Werkstoffe und Korrosion, 1956, **7**, № 10, 545—560 (нем.)

Коррозия под напряжением гомог. твердых р-ров (ТР) Cu-Au (I) и Cu-Zn (II). В 2 сериях опытов измере-

но понижение предела прочности δ_B *кг/мм²* при различном времени действия Hg на ненагруженный образец и определено время, требуемое от начала опыта до разрушения образца, нагруженного до 90% δ_B и помещенного под Hg. После первоначального быстрого понижения δ_B со временем стремится к предельной величине, в дальнейшем почти не изменяющейся, которая зависит от конц-ии ТР, а также т-ры и предшествующей термообработки сплава. Наибольшее понижение δ_B при наименьшем t наблюдается у сплавов с соотношением компонентов 1 : 1. В этой точке кривые δ_B-состав и t-состав проходят через минимум—эффект твердого р-ра (ЭТР). При действии хим. агентов минимум на кривых δ_B, t-состав вследствие ЭТР наблюдается при действии р-ров $FeCl_3$, паров NH_3 на сплавы I и II, однако обычно не при 50%-ной конц-ии ТР. Указывается, что простое поверхностное растворение не могло бы вызвать ЭТР, и его конечную причину автор усматривает в нарушении границ зерен кристаллич. решетки основного металла при внедрении атомов второго компонента. Число таких нарушений зависит от конц-ии ТР, и их влияние сказывается в повышенной по сравнению с чистым металлом активности границ зерен ТР, способствующей местному увеличению скорости диффузии и р-ции и общему понижению δ_B. Различия ЭТР при испытаниях на разрыв в Hg и хим. агентах объяснены тем, что действие последних носит электрохим. характер. Согласно развиваемым автором взглядам, механизм коррозии под напряжением обусловлен наличием микротрещин, дно которых вследствие конц-ии напряжений непрерывно подвергается пластич. деформации и усиленной коррозии «сползающего» металла. Образование сетки межкристаллитных трещин, перерастающих под напряжением в трещину излома, в ряде случаев энергетически более выгодно (для металлов с куб. поверхностно-центрированной решеткой). Рассмотрено также возникновение транскристаллич. трещин в результате действия хим. агентов на напряженный металл. По мнению автора, ЭТР, обусловленный примесями в технич. Cu, следует принимать во внимание при объяснении коррозии латуни в атмосфере NH_3. А. Шаталов

53426. **Коррозионная усталость сварных швов малоуглеродистых сталей. А б д - э л ь - В а х е д** (Corrosion fatigue of low-carbon steel welded joints. A b d - E l - W a h e d A. M.), Brit. Welding J., 1955, **2**, № 6, 247—253 (англ.)

53427. **Случай коррозионного растрескивания аустенитной нержавеющей стали. Б е р у и к** (A case history of stress corrosion cracking of austenitic stainless steel. B e r w i c k I. D. G.), Corrosion, 1956, **12**, № 12, 58—60 (англ.)

Описан случай коррозионного растрескивания решеток из нержавеющей стали марки 316, применяющихся в варочных котлах и находящихся в контакте с сульфитными щелоками, содержавшими 7,5% SO_2, продукты переработки древесины и следы хлоридов при ~144°. Решетки находились в напряженном состоянии в связи с технологич. приемами, применяющимися в процессе их изготовления и эксплуатации. Трещины имели транскристаллитный характер. Помимо растрескивания, на стали наблюдалась язвенная коррозия. Для борьбы с коррозионным растрескиванием рекомендована обработка решетки в течение 30 мин. при 840—870° с последующим охлаждением в печи или на воздухе. Применение стали марки 317 и указанной термич. обработки ликвидировало случаи коррозионного растрескивания и значительно уменьшило язвенную коррозию решеток. И. Левин

53428. **Коррозия сплавов медь-золото в растворах аммиака и аммонийных солей, содержащих кислород. Ф и ш е р, Х а л п е р н** (Corrosion of copper-gold alloys by oxygen-containing solutions of ammonia and ammonium salts. F i s h e r J. I., H a l p e r n J.), J. Electrochem. Soc., 1956, **103**, № 5, 282—286 (англ.)

Исследование скорости коррозии (СК) в условиях вращения образцов Cu и сплавов системы Cu — Au, содержащих 2,0, 5,0, 10,0 и 15,1 ат. % Au в р-рах NH_3 с добавками и без добавок $(NH_4)_2SO_4$, в которых растворен O_2 (конц-ии NH_3 0 2,3 *M*, конц-ии $(NH_4)_2SO_4$ 0,01—0,06 *M* в 0,5 *M* р-ре NH_3), показало, что коррозия сплавов Cu-Au протекает с растворением Cu, причем легирование Cu 2 ат.% Au резко снижает скорость растворения ее; дальнейшее увеличение содержания Au до 15 ат.% не оказывает заметного влияния на СК. В присутствии $(NH_4)_2SO_4$ сплав с 15 ат. % Au совершенно не корродирует. При коррозии сплавов Cu-Au наблюдалось образование поверхностных пленок. Авторы полагают, что эти пленки образуются Au, остающимся при растворении Cu, и что они содержат CuO или CuO_2. Этим объясняется наблюдаемое уменьшение СК со временем и с увеличением содержания Au в сплаве. О. Блох

53429. **Нержавеющие стали. М а к-Ф и** (Know stainless steels when selecting for equipment. M c F e e W. E.), Industr. and. Engng Chem., 1956, **48**, № 11, 1965—1970 (англ.)

Обобщены данные по существующим составам нержавеющих сталей (НС), видам коррозии, которым они подвергаются, способам их очистки от окалины и жировых загрязнений, пассивации. Указаны основные легирующие компоненты в хромистых и хромоникелевых сталях и их влияние на термич. обработку сталей и коррозионную стойкость. Приведены данные по коррозионной стойкости нержавеющих сталей в атмосферных условиях и в некоторых агрессивных средах. Отмечается влияние на коррозионную стойкость НС т-ры среды, ее конц-ии, наличие в среде примесей и др. факторов. Описаны отдельные виды коррозии, которым подвергаются НС, приведены примеры разрушения НС и указаны способы предотвращения каждого из видов коррозии. В разделе контактной коррозии отмечается возможность ее возникновения при контакте деталей клапанов и насосов, изготовленных из НС с уплотнениями на основе графита, так как потенциал последнего более электроположителен, чем потенциал НС. Указывается на необходимость тщательной очистки и пассивации НС и рекомендуется в ряде случаев добавлять к применяющейся для пассивации 20%-ной HNO_3 5% $K_2Cr_2O_7$. М. Кристаль

53430. **Стойкость аустенитных хромоникелевых сталей в серной кислоте.**— (Gli acciai inossidabili austenitici al cromonickel nei confronti dell acid solforico.—), Nickel, 1955, № 59, 1—10 (итал.)

Результаты исследования 4 типов нержавеющей стали в условиях воздействия H_2SO_4 с конц-ями 0—95% при т-рах 38, 65, 80 и 93° в присутствии сульфатов и других окислителей показали, что лучшей стойкостью обладают стали, содержащие Mo; стали 18-8 корродируют почти во всех конц-иях к-ты при 38°. Сталь, содержащая (в %): C 0,073, Mn 1,77, P 0,01, S 0,008, Si 0,44, Cr 24,14, Ni 20,91, оказалась несколько лучше, чем сталь, содержащая 18,42% Cr и 9,26% Ni, и хуже, чем стали, содержащие (кроме вышеуказанных элементов) еще, соответственно, 2,44 и 3,45% Mo. В чистых р-рах H_2SO_4 применение Cr-Ni-стали типа 18-8 нецелесообразно. Добавка сульфатов, солей азотной и хромовой к-т уменьшает скорость коррозии (СК) всех типов сталей. Это влияние менее заметно с повышением т-ры. При 38° все стали, содержащие 1,5% и более Cu, более стойки при любых конц-иях к-ты до 85%. При 65° стали, содержащие те же % Cu, стойки до конц-ии к-ты

80%. При 80° стали, содержащие более 2% Cu, более стойки, чем стали, содержащие Mo. При т-рах >93° СК повышена для всех конц-ий к-ты, даже для стали, содержащей более 2% Cu. Добавки Cu в стали, содержащие Mo, уменьшают СК для конц-ий к-ты до 80% при т-рах до 65°. Я. Лапин

53431. **Коррозионная стойкость магния и защита магниевых сплавов от коррозии. Асада** (マグネシウムの耐食性と防食法. 麻田宏一), 金属, Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 5, 388—390 (японск.)

53432. **Проблемы коррозии в молокообрабатывающей промышленности. Ботем** (The dairy plant manufacturer's view of corrosion problems. Botham G. H.), Chemistry and Industry, 1956, № 42, 1165—1169 (англ.)

Рассмотрены вопросы коррозии (К) металлич. оборудования молокообрабатывающей пром-сти. К, вызываемая непосредственно молоком, влияет главным образом на загрязнение продукции ионами металла и в меньшей степени на разрушение оборудования. Основным источником коррозионных разрушений является воздействие дезинфицирующих в-в, охлаждающих рассолов и стерилизация. Освещены вопросы подбора коррозионностойких материалов, проектирования и изготовления аппаратуры и необходимых мероприятий для защиты оборудования от К в процессе эксплуатации. Приведены данные о склонности сварных соединений стали к межкристаллитной К в зависимости от содержания в стали C и таблица стойкости нержавеющей стали 18-8 в различных коррозионных средах в зависимости от степени обработки поверхности стали. В качестве мероприятий для защиты от К рекомендуется: применение нейтр. дезинфицирующих средств (полифосфатов, NaOCl, четвертич. аммониевых оснований и др.), окраска и защитные гальванич. покрытия оборудования. В. Лукинская

53433. **Коррозия грузовых судов. Адамс, Хадсон** (The corrosion of cargo ships and its prevention. Adams H. J., Hudson J. C.), Trans. Inst Marine Engrs, 1956, 68, № 11, 429—448. Discuss., 448—459 (англ.)

См. РЖХим, 1956, 76928.

53434. **Насосное оборудование, расположенное на открытом воздухе. Литл** (Outdoor pumping equipment. Lytle N. M.), Petrol. Engr., 1956, 28, № 3, D26—D27, D29 (англ.)

Рассматривается опыт эксплуатации насосного оборудования, расположенного на открытом воздухе и подвергаемого воздействию солнца, ветра и атмосферных осадков. В качестве защитного покрытия применяется в этих условиях обычная Al-краска. Упоминается о применении защитных приспособлений от пыли и т. д. Возобновление окраски оборудования производится без предварительного удаления старой краски. И. Левин

53435. **Аппаратура из алюминиевых сплавов для продукции с контролируемым качеством. Минфорд, Хамфрис** (Aluminum alloy equipment for controll ed quality production. Minford J. D., Humphries T. S.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 11, 1975—1978 (англ.)

Описаны общие свойства Al как конструкционного материала и особенности его, позволяющие применять этот металл в хим., пищевой и других отраслях промсти для изготовления аппаратуры. Al применяется, в частности, для изготовления оборудования бумажной пром-сти, в косметич. пром-сти, при хранении и перевозке эфирных масел. Так как Al не вызывает искрения, он применяется в аппаратуре взрывчатых в-в. Нетоксичность продуктов коррозии Al позволяет применять его для изготовления оборудования, в котором происходят микробиологич. процессы. Al и продукты его коррозии белого цвета не влияют на окраску перерабатываемых хим. в-в, что позволяет применять Al при изготовлении пластич. масс, искусственного волокна и фармацевтич. препаратов. М. Кристаль

53436. **Выбор материалов для установок каталитического риформинга. Хёр, Дейклер, Уоррел** (Selection of materials for construction of catalytic reforming units. Hur J. J., Deichler J. K., Worrell G. R.), Paper Amer. Soc. Mech. Engrs, 1956, № PET-8, 1—6 (англ.)

При выборе конструкционных материалов для установок каталитич. риформинга необходимо учитывать возможность водородной и сероводородной коррозии. Углеродистые стали могут применяться при т-рах 260°, стали с 1% Cr — в интервале 260—560°; при более высоких т-рах содержание Cr не должно быть менее 2%. Трубки теплообменника, работающего при 260°, можно изготавливать из низкохромистых сталей в том случае, если содержание H_2S в газе не превышает 0,015 об. %, в противном случае необходимо применять трубки из аустенитной нержавеющей стали типа 18-8. И. Левин

53437. **Коррозия металлов, используемых для атомного реактора, под действием воды при высоких температурах. Ито** (原子炉用金属材料の高温の水による腐食. 伊藤伍郎), 金属, Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 3, 225—232 (японск.)

53438. **Атмосферная коррозия в присутствии твердых частиц. Престон, Саньял** (Atmospheric corrosion by nuclei. Preston R. St. J., Sanyal B.), J. Appl. Chem., 1956, 6, № 1, 26—44 (англ.)

Исследование влияния частиц различных солей, золы, карборунда и флюса, применяющегося при сварке, на скорость и характер коррозии (К) малоуглеродистой стали в атмосфере различной относительной влажности (частицы этих соединений равномерно наносились на поверхность образцов стали) показало, что на 1-й стадии К имеет нитевидный характер. Скорость же К зависит от природы контактирующих твердых частиц и от относительной влажности. В большинстве случаев К происходит при относительной влажности >60%; некоторые же гигроскопич. соли (LiCl, $CaCl_2$, $MgCl_2$) вызывают К и при более низких значениях относительной влажности. К стали в контакте с частицами некоторых гидролизующихся солей может происходить быстрее при 70% относительной влажности, чем при 99%. Рассматривается механизм нитевидной К при контактировании стали с твердыми частицами, а также механизм К под органич. защитными покрытиями. Под слоем органич. покрытия достаточной толщины нитевидная К происходит только в местах нарушения сплошности покрытия. Присутствие твердых частиц на поверхности лакокрасочного покрытия обычно вызывает К быстрее, чем наличие этих частиц под покрытием. И. Левин

53439. **Коррозия трубопроводов под действием артезианской воды. Гофман** (Well water corrosion eats hole in piping budget. Hoffman John F.), Heat., Piping and Air Condit., 1956, 28, № 12, 94—95 (англ.)

При выборе материала трубопроводов для установки по кондиционированию воздуха значение pH артезианской воды, используемой для охлаждения, было ошибочно принято равным 6,6 вместо истинной величины 5,4. Это вызвало 17 течей в течение 5 лет эксплуатации и привело к большим расходам на ремонт. А. Мамет

53440. **Коррозия скобяных изделий, применяющихся при пользовании изоляторами и проводниками. Барден, Шейдел** (Corrosion as it affects insulator and conductor hardware. Barden A. W., Sheadel J. M.), Power Appar. and Systems, 1956, № 24, 491—498. Discuss., 498—501 (англ.)

Обзор по вопросам коррозии (К) скобяных изделий и борьбе с ней в установках, в которых применяются изоляторы. Рассматриваются условия, вызывающие К, продукты К, факторы, влияющие на К, равномерная К, К изоляторных штырей, К в напряженном состоянии, К под влиянием контакта с другим металлом, коррозионные испытания в лабор. и естественных условиях. Из методов защиты рассматриваются конструктивные изменения, снижение электрич. перенапряжения, борьба с наличием щелей и участков, где может скапливаться влага, металлич. покрытия, другие виды покрытий, применение низколегированных сталей, ковкого железа, нержавеющей стали, кремнистой бронзы и алюминиевых сплавов. И. А. Левин

53441. **К вопросу о влиянии формы катода на отношение величин электрической эрозии анода и катода.** **Афанасьев, Миткевич** (Да пытання аб уплыве формы катода на адносіны велічынь электрычнай эрозіі анода і катода. **Афанасьеў Н. В., Міткевіч С. Л.**), Весці АН БССР, 1955, № 1, 109—111 (белорусск.)

См. РЖХим, 1956, 27762.

53442. **Нанесение металлического покрытия на висячий мост методом распыления.** **Паркс** (Metal spraying on clifton suspension bridge. **Parkes R. A.**), Corros. Technol., 1956, **3**, № 10, 317—318 (англ.)

Краткое описание дробеструйного метода, примененного для удаления органич. защитных покрытий столетней давности, способа нанесения цинкового покрытия толщиной, 0,13 *мм* распылением и нанесения наружного слоя краски с цинкхроматным грунтовым слоем. И. Левин

53443. **Нанесение Al-покрытия способом металлизации.** **Сугияма** (溶射によるアルミナイジング. 杉山正孝), 金属, Киндзоку, Metals, 1956, **26**, № 3, 205—208 (японск.)

Обзор. Библ. 9 назв. М. Мельникова

53444. **Цинковые коррозионнозащитные покрытия.** **Хисамацу** (亜鉛による防食被覆. 久松敬弘) и, 金属, Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 11, 828—831 (японск.)

Обзор. Библ. 14 назв. М. Мельникова

53445. **Алитирование.** **Инцука** (アルミナイジングの評価. 飯島耕治), 金属, Киндзоку, Metals, 1956, 26, № 3, 209—211 японск.)

53446. **Высокотемпературное цианирование в жидкой среде.** **Желязов** (Високотемпературно течно цианиране. **Желязов Ж.**), Тежка промишленост, 1956, **5**, № 6, 24—30 (болг.)

Описание советского метода, предложенного институтом «Оргавтопром» и данные советских авторов. Е. Стефановский

53447. **Хромирование в целях придания изделию стойкости к коррозии и к истиранию.** **Лехейн, Уоктелл** (Chromizing for resistance to corrosion and wear. **Lehane Daniel E., Wachtell Richard L.**), Prod. Engng, 1956, **27**, № 12, 180—183 (англ.)

Описаны способ хромирования («pack» метод), осуществляемый при т-ре возгонки соединений Cr, обеспечивающий диффузию Cr в основной металл с образованием на поверхности металла сплава с различным содержанием Cr, а также свойства покрытий и области применения изделий, защищенных указанным способом. В. Лукинская

53448. **Хромирование увеличивает коррозионную стойкость деталей.**— (Chromium plating increases corrosion resistance.—), Electr. Manufact., 1955, **56**, № 1, 158, 160 (англ.)

53449. **Коррозионная защита алюминиевых кабелей, армированных сталью.** **Ямадзи, Симоямада** (ACSR鋼心アルミ撚線の防蝕処理. 山路賢吉, 下山田富保), 日立評論, Хитати хёрон, Mag. Electr. and Mech. Engrs, 1956, № 15, спец. вып., 13—19 (японск.)

53450. **Защита стали от коррозии с помощью металлических покрытий, в частности горячего цинкования.** **Эйнсберген** (La protection contre la corrosion de l'acier par des couches métalliques spécialement par la galvanisation à chaud. **Eijnsbergen J. F. H. van**), Rev. Soc. roy. belge ingrs et industriels, 1956, № 9—10, 388—393 (франц.)

Доклад, прочитанный в Бельгийском центре по изучению коррозии и Королевском обществе инженеров и промышленников 26 марта 1956 г. в Брюсселе. Даны сравнительные характеристики Zn-, Al- и Cd-покрытий и кратко описаны способы, применяемые для их нанесения. В частности, описан метод холодной металлизации, который заключается в нанесении на очищ. и протравленную поверхность стали краски, содержащей 94—95% мелкой Zn-пыли и 5—6% связующего, в качестве которого могут использоваться полиметакрилаты, производные каучука, бутилтитаната, силикаты и др. Указывается, что в тех случаях, когда Zn-покрытия по стали не могут обеспечить надежную защиту ее, напр. в промышленных районах с атмосферой, загрязненной SO_2, SO_3, и NO_2, фторидами и угольной пылью, целесообразно применение комбинированного покрытия, состоящего из Zn и химически стойкой краски. В этом случае подготовка оцинкованной поверхности для обеспечения хорошей адгезии краски с Zn-покрытиями может осуществляться с помощью пескоструйной обработки, образованием естественной пленки из солей Zn путем выдержки покрытия в течение 3—18 месяцев на воздухе; фосфатированием горячим или холодным с образованием очень тонкой пленки $Zn_3(PO_4)_2$ на основе поливинилбутираля. Выбор краски определяется природой и конц-ией хим. агентов и методом нанесения краски. Для более агрессивных условий рекомендуются краски на основе полиуретанов, этоксилиновых смол, полихлортрифторэтиленовых смол, а также фенольных смол на основе фуранов и эпоксисмол. Для менее жестких условий — асфальтово-битумные краски, смеси тунгового масла с алкоил- или арилфенольными смолами, производными каучука или полиметакрилата. Необходимая средняя толщина лакового покрытия (⩾ 60 μ) достигается трехкратным нанесением краски распылителем или двухкратным нанесением кистью. Я. Матлис

53451. **Струйная обработка как предварительная подготовка для фосфатирования листового металла.** **Клюппельберг** (Strahlläppen als Vorbehandlung für das Phosphatieren von Blechen. **Klüppelberg E.**), Metalloberfläche, 1957, **11**, № 1, 17—18 (нем.)

При подготовке поверхности под бондеризацию (ускоренное фосфатирование) предлагается применять струйную обработку порошками PWS18, PWS50 и PWS110. Сопоставляют результаты испытаний 4 групп опытов с различными комбинациями струйной обработки и различными режимами бондеризации. Показано, что нефосфатируемые поверхности при механич. повреждениях лакокрасочных покрытий способствуют образованию пузырей и отслаиванию покрытия, в то время как струйная обработка способствует образованию мелкозернистой кристаллич. структуры фосфатного слоя, ведет к улучшению сцепляемости лакокрасочного покрытия и показывает хорошую сопротивляемость агрессивной среде (5%-ный туман NaCl при 35° в течение 250 час.) даже при повреждении пленки покрытия. Р. Салем

53452. **Коррозия бетона в цехах электролиза алюминия.** **Гайдаров Ю. В.**, Бетон и железобетон, 1957, № 2, 69—70

Изучение скорости коррозии (СК) бетона в цехах электролиза Al показало, что степень разрушения железобетонных конструкций различна и находится в прямой зависимости от процентного содержания в воздухе цехов фтористого водорода и степени влажности воздуха. Фтористый водород, соединяясь с водяными парами, образует плавиковую к-ту, могущую вызвать вышеуказанную коррозию, снижающую мех. прочность бетона. СК еще более возрастает в тех случаях, когда бетон для конструкций изготавливается на естественных песчано-гравийных смесях, содержащих большое кол-во пылевидных примесей. П. Фрейберг

53453. Применение асбовинила в качестве антикоррозионного материала. Клинов И. Я. В сб.: Неметал. коррозионностойкие материалы и покрытия. Л., Госхимиздат, 1955, 39—46

Основой асбовинила является дивинил-ацетиленовый лак (этиноль), который в смеси с измельченным асбестом при соотношении ~1 : 1,3—1,5 образует асбовиниловую массу (I). Лак этиноль — 40—50%-ный р-р высокополимерных ацетиленовых производных в ксилоле, содержащий 2—3% стабилизатора (древесно-смоляной антиокислитель). Приведены физ.-мех. свойства отвержденного асбовинила и технология нанесения I. Последняя наносится на подготовленную поверхность в виде 2- или 3-слойного покрытия толщиной по 3—4 *мм*, с промежуточными слоями этинолевого лака, при общей толщине покрытия 10—12 *мм*; через 3—5 суток производят окончательную 2-кратную лакировку. Отверждение покрытия происходит при нагреве до 120—130° по определенному режиму с общей продолжительностью 50 час.; покрытия на крупногабаритных объектах отверждаются на воздухе при 15—20° в течение 25—30 суток. Асбовинил в качестве антикоррозионного футеровочного материала для аппаратуры и оборудования нашел широкое применение в пром-сти для замены Pb и др. цветных металлов и сплавов. Б. Шемякин

53454. К вопросу о защите от коррозии. Хебберлинг (Zur Rostschutzfrage. Hebberling Hans), Schlägel und Eisen, 1956, № 9, 558—559 (нем.)

Для защиты поверхности стали от коррозии, в условиях воздействия промышленной атмосферы, применяют связующие в-ва, состоящие из р-ров фталевых смол или хлоркаучука или из смеси обоих указанных в-в. Фталевые смолы особенно отличаются, как известно, тем, что они химически связывают основные компоненты жирных масел, а потому, подобно последним, при соединении со щел. свинцовыми пигментами превращаются в полуорганич. соединения, так называемые «свинцовые мыла». Кроме того, указанные смолы обладают особой стойкостью в отношении хим. воздействия воды. Хлоркаучук обладает значительной стойкостью к воздействию газов, паров и жидкостей. Отлично зарекомендовали себя на практике смеси Pb_3O_4 с хлоркаучуком. Весьма перспективны опыты со смесями Pb_3O_4 с р-рами некоторых поливинилэфировых смол. П. Фрейберг

53455. Антикоррозионные материалы на основе полиизобутилена. Лабутин А. Л. В сб.: Неметал. коррозионностойкие материалы и покрытия. Л., Госхимиздат, 1955, 47—66

Описаны рецептура и методы получения новых марок полиизобутиленовых композиций (ПИ); приведены составы, основные физ.-механич. показатели различных марок ПИ и их хим. стойкость. В качестве наполнителей они содержат в различных соотношениях и сочетаниях сажу, графит, тальк, асбест и в некоторых случаях небольшие добавки парафина или вазелинового масла. Рассмотрены клеи для крепления ПИ обкладок к металлу, бетону, дереву и другим конструкционным материалам; для соединений ПИ листов применяют сварку. Техника обкладки металлич. резервуаров листовым ПИ в основном подобна способу гуммирования резиновыми смесями, но без последующей вулканизации. В хим. пром-сти в качестве антикоррозионного, гидроизоляционного и прокладочного материала применяют марку ПСГ, содержащую 100 ч. ПИ (П—200), 100 ч. газовой канальной сажи и 100 ч. аморфного графита. Указывается, что также разработаны антикоррозионные резины на основе бутилкаучука; они эластичны, высокопрочны и не подвержены холодной текучести. Б. Шемякин

53456. Современное состояние техники защитных лакокрасочных покрытий по металлу. Дринберг А. Я. В сб.: Неметал. коррозионностойкие материалы и покрытия. Л., Госхимиздат, 1955, 95—112

Обзор достижений и дальнейшего направления работ в области защитных лакокрасочных покрытий по металлу. Рассмотрены зависимость стойкости покрытий от ряда факторов, основные виды деструкции при старении пленок и процессы дальнейшей полимеризации во взаимосвязи со структурой соединений. Приведены результаты атмосферных и ускоренных испытаний покрытий. Показано, что атмосферостойкость самой пленки следует отличать от атмосферостойкости покрытия, определяемой сроком защиты металла от коррозии; первая зависит преимущественно от стойкости пленкообразующего органич. в-ва, продолжительность же антикоррозионной защиты определяется также силами сцепления и взаимодействия покрытия и металла. Применение разнородных многослойных покрытий и использование для грунтовки пленкообразователей, превращающихся в трехмерный, неплавкий и нерастворимый полимер, позволяет применять менее стойкие краски, напр., краски на основе низкомолекулярных пленкообразующих, не переходящих в трехмерный полимер. Библ. 34 назв. В. Шемякин

53457. Работы Всесоюзной конторы «Лакокраспокрытие» по защите от коррозии оборудования и сооружений на предприятиях химической промышленности. Рейбман А. И. В сб.: Неметал. коррозионностойкие материалы и покрытия. Л., Госхимиздат, 1955, 118—134

Описан опыт Всесоюзной конторы «Лакокраспокрытие» по защите от коррозии оборудования и металлоконструкций хим. предприятий. Изучено влияние на стойкость покрытий в условиях стендовых испытаний в производственной атмосфере метода нанесения лакокрасочного материала и числа слоев, времени сушки и выдержки, состава грунта, различных агрессивных сред (р-ров H_2SO_4, HCl, NaCl, NaOH). Испытания в течение 13 месяцев показали, что наилучшие защитные свойства имеют пленки толщиной 90—230 μ (7—13 слоев), недостаточно стойки покрытия толщиной 40—60 μ; наилучшие результаты дают методы воздушного распыления и окунания. Установлено, что время межслойной сушки комплексного покрытия на основе перхлорвиниловых смол и хлорвинилвинилиденхлоридных сополимеров в интервале 20 мин., 1, 2 и 24 час. при 20° практически не влияет на стойкость, но стойкость покрытий такого типа повышается при выдержке их до начала испытания ⩾5 суток при 20°. Хорошие результаты показал грунт из смеси лака ХСЛ с 20% талька. Б. Шемякин

53458. Защитные покрытия для промышленной атмосферы. II. Тольванен (Teräsrakenteiden suojamaaleista. II. Tolvanen Veikko), Teknkemian aikakauslehti, 1956, **13**, № 14, 470, 473—474, 476 (фин.; рез. англ.)

Обсуждаются вопросы окраски стальных конструкций, выбор красок для различных условий работы, методы контроля покрытий. Библ. 11 назв. Сообщение I см. РЖХим, 1956, 73746. М. Мельникова

53459. Ртутные соединения в покрытиях, применяющихся для защиты корпусов судов из алюминиевых сплавов. Уэст (Mercury compositions on aluminium alloy hull plating. West E. G.), Corros. Technol., 1957, 4, № 1, 13—14 (англ.)

На отдельных деталях подводной части корпуса моторной лодки из Al-сплава, окрашенной композицией, содержавшей Hg-соединения, была выявлена очень сильная коррозия. Таким, образом, применение Hg-препаратов в красках, предназначенных против обрастания, для корпусов из Al-сплавов недопустимо, так как невозможно избежать контакта Hg-соединения с Al-сплавом, ведущего к быстрой коррозии сплава. Описан метод удаления Hg с Al-сплава. И. Левин

53460. Антикоррозионные краски на основе этиноля. Золотов Н. Н. В сб.: Неметал. коррозионностойкие материалы и покрытия. Л., Госхимиздат, 1955, 113—117

Обзор по вопросам изготовления и применения красок на основе лака этиноль. Приведен проект технич. условий на этиноль. Указывается, что в настоящее время выпускаются 3 вида хим. стойких эмалевых красок на основе этиноля ДП: алюминиевая, на железном сурике и черная краски, которые наносятся распылением и применяются в виде 4-слойного покрытия. В атмосферных условиях Al-покрытие предохраняет металл от коррозии в течение 2—2,5 лет, покрытие на железном сурике ⩾1 год. Хорошие результаты показали продукты сочетания этиноля с полистиролом; в присутствии хлорпарафина такие пигментированные и особенно покрытия, содержащие тальк, отличались высокой хим. стойкостью и медленно старели. Эти новые краски (марки ДПС) рекомендуются в качестве грунтовок холодной и горячей сушки для окраски кровли и металлоконструкций. Б. Шемякин

53461. Бакелитирование как способ защиты теплообменной аппаратуры от коррозии со стороны охлаждающей воды. Синайский Г. М., Смирнов Н. П., Распопова Л. В., Вестель Г. М., Кристьян М. А. В сб.: Неметал. коррозионностойкие материалы и покрытия. Л., Госхимиздат, 1955, 135—143

Описан способ защиты от коррозии теплообменной аппаратуры бакелитовым лаком. Проведена работа по уточнению режима термообработки бакелитовых покрытий, содержавших Al-пудру и графит, определению влияния последних и коэф. теплопередачи защищенных железных трубок. Коррозия определялась после испытания в проточной воде при 50°. Опыты показали, что бакелитовые покрытия уменьшают коррозионные потери в 15—20 раз, повышение т-ры термообработки от 100 до 150° уменьшает необходимое кол-во слоев, потери 6- и 10-слойных покрытий практически одинаковы, защитные свойства покрытий повышаются при введении в бакелитовый лак Al-пудры или графита. Наиболее высокий коэф. теплопередачи (94—97%) защищенных трубок по сравнению с незащищенными показали покрытия, содержавшие Al-пудру. Бакелитирование рекомендуется как способ защиты теплообменной аппаратуры от коррозии при действии охлаждающей воды. Б. Шемякин

53462. Защита оболочек кабеля. Катодная защита кабелей связи. Джеррард, Уолтерс (The protection of cable sheathing. Cathodic protection of telecommunication cables. Gerrard J., Walters J. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 40, 1060—1068 (англ.)

Указывается, что на линиях связи в Англии > 35% всех повреждений кабелей вызываются коррозией, что составляет ~ 1,74 случая на 100 *км* в год. Общее число повреждений за последний год составило 5558. Начиная с 1947 г., было принято решение об уменьшении толщины кабельной оболочки всех кабелей диам. > 25,4 *мм*. Мерами защиты оболочки кабеля является электрич. дренаж, секционирование кабеля. От почвенной коррозии лучшим методом защиты является катодная защита. Критерием защиты является снижение потенциала до —550 *мв* и сдвиг его от естественного потенциала не меньше чем 100 *мв*. Спец. испытания Mg- и Al-анодов показали преимущества первых. При дальнейшем испытании было обнаружено повреждение хим. коррозией соседних кабелей, находившихся в асбоцементных каналах. Для практич. защиты было установлено на 100 секциях кабеля > 700 анодов диам. 10,2 *см* и длиной 508 *мм*. Для засыпки каждого анода применялось 31,7 *кг* гипса в смеси с водой, что увеличивало выход тока примерно на 30%. Помимо гальванич. анодов, было установлено 72 катодных станций с наложенным током. Для предупреждения катодной коррозии напряжение защиты не превышает —2,5 *в* в по электроду сравнения. С целью устранения вредного влияния катодной защиты на соседние сооружения необходимо, чтобы включение катодной защиты не изменяло потенциал на соседних сооружениях больше чем на 0,100 *в*. Так как 30-летняя практика показала, что во многих местах в Англии коррозии стандартных кабелей с Pb-оболочкой, проложенных в керамич. трубах, не наблюдается, считается неэкономичным повсеместно применять защитную текстильную обмотку. В то же время во многих местах требуется дополнительное применение катодной защиты. В. Притула

53463. Защита оболочек кабелей. Робсон, Тейлор (The protection of cable sheathing. Robson W. W., Taylor A. R.), Chemistry and Industry, 1956, № 41, 1111—1119 (англ.)

Проведенные в Англии длительные испытания Pb и многих его сплавов, Cu, Al и других металлов и сплавов, а также защитных покрытий в семи различных почвах (сроки испытания 1, 3 и 5 лет), показали, что после первых двух сроков испытания все образцы показали одинаковую стойкость во всех почвах, кроме образцов, находившихся в золе, которые подверглись точечной коррозии. Опасность анаэробной коррозии существует для стали в почвенных условиях, но не могла быть воспроизведена для Pb ни в лабор., ни в естественных условиях. Были проведены широкие испытания с освинцованным кабелем, который был помещен в глину и в золу. Помещенный между этими образцами миллиамперметр показал, что образец, находившийся в глине, являлся анодом, а в золе катодом. При высыхании почв ток резко уменьшался. Эти же испытания в производственных условиях дали те же результаты. Pb-образец, находившийся в глине, сильно разъедался, покрывался толстым слоем белых продуктов коррозии, характер коррозии точечный. Такие же результаты получены с образцами из Cu и Fe. Хорошую антикоррозионную защиту дала засыпка песком или мелом. Из защитных покрытий лучшие результаты дала обертка лентой полиэтилена или поливинилхлорида. Pb_3O_4 и битумная краска не дали удовлетворительной защиты. Успешно применялась катодная защита как с Mg- анодами, так и с наложенным током. В. Притула

53464. Предотвращение коррозии оцинкованного железа. Причины коррозии и катодная защита магниевыми протекторами. Айронман (Checking corrosion in galvanized iron. Ironman R.), Mod. Power and Engng, 1956, 50, № 11, 84—86 (англ.)

Описана катодная защита сборников горячей воды из оцинкованного железа при помощи наложения внешнего тока или применения Mg-протекторов. Механизм катодной защиты и электропроводность воды как основной фактор, регулирующий катодную защиту. Действие избыточного кол-ва растворенного в воде H_2 как деполяризующего агента. Отсутствие влияния на

скорость коррозии контакта сборника с Cu-трубами. Способ крепления протекторов. Предпочтительное использование штампованных, а не литых протекторов в силу большей однородности их структуры. В. Лукинская

53465. Контроль коррозионной стойкости методом испытания в солевом тумане. Ришар (Le contrôle de la résistance a la corrosion par les essais au brouillard salin. Richard L.), Galvano, 1956, **25**, № 238, 45—46 (франц.)

Даны ряд указаний относительно методов подготовки образцов перед их испытанием в солевой камере и формы ведения записи испытаний. Кратко описана и приведена схема лабор. упрощенной камеры для испытания покрытий в солевом тумане с указанием ее габаритов и технич. данных. Я. Матлис

53466. Метод создания искусственного климата для испытания органических покрытий. Норис (Procédé de climatisation pour l'évolution des recouvrements organiques. Comptes rendus du VIe Congres des fabrications mecaniques. Noris C.), Galvano, 1956, **25**, № 238, 38—39 (франц.)

Указывается, что при ускоренных испытаниях покрытий в условиях искусств. климата необходимо воспроизвести наиболее важные естественные факторы, встречающиеся в условиях прибрежного тропич. климата и способствующие разрушению органич. покрытий. Одним из таких факторов является свет. Фактор ускорения, определяемый соотношением между кол-вом часов экспозиции в естественных условиях, обусловливающей определенное разрушение покрытия, и кол-вом часов, обусловливающих в искусств. условиях аналогичное разрушение, должен быть равным 9. Показатель ускорения для всех остальных факторов, способствующих разрушению, определить не представляется возможным в связи с неясностью их механизма действий. Я. Матлис

53467. Предварительные операции по подготовке железнодорожных цистерн для нанесения защитных покрытий. Сообщение исследовательской группы NACE Т-3Е-1 коррозионного контроля железнодорожных цистерн [Англия].— (Tentative procedures for preparing tank car interiors for lining. A report by NACE task group T-3E-1 on corrosion control of railroad tank cars.—), Corrosion, 1955, **11**, № 6, 69—70 (англ.)

Описана методика осуществления контроля коррозионной стойкости ж.-д. цистерн. Г. Кушнер

53468 П. Защитное покрытие для стальных деталей газоочистительных установок. Шпекхардт (Schutzüberzug für Eisen oder Stahl in Gasreinigungsanlagen. Speckhardt Georg) [Rheinelbe Bergbau A.-G.]. Пат. ФРГ 945075, 28.06.56

Способ покрытия для защиты от коррозии стальных деталей газоочистительных установок, находящихся в условиях воздействия агрессивных соединений, содержащихся в сыром газе, как, напр., H_2S, CN и т. п., или паров р-рителей, заключается в том, что после удаления с деталей продуктов коррозии они покрываются тонким слоем водн. р-ра цементной суспензии в смеси с мелкозернистым песком, после чего этот слой сушится на воздухе, а затем окончательно твердеет при контактировании с вышеуказанными агрессивными газами. П. Фрейберг

53469 П. Метод уменьшения коррозионного воздействия горючих газов на металл (Method of reducing the corrosive attack of combustion gases on metal) [Mildland Tar Distillers, Ltd]. Англ. пат. 734190, 27.07.55

Патентуется введение в камеру горения или в горючие газы гетероциклич. третичного амина или смеси таких аминов. М. Мельникова

53470 П. Красящее средство, удаляющее ржавчину и защищающее от коррозии. Виллемс (Entrostendes und rostschützendes Anstrichmittel. Willems Franz). Пат. ФРГ 913568, 14.06.54 [Dtsch. Farben-Z., 1955, 9, № 2, 48 (нем.)]

Краска состоит из льняного масла, олифы, тонкомолотого томасшлака (РЖХим, 1956, 45082), причем последний может быть целиком или частично замещен тонкомолотым шлаком, рудой или минералом, из которого можно выделить H_3PO_4 (в данном случае Na_3PO_4) посредством слабой к-ты. Н. Сурков

53471 П. Композиция и листовой материал для торможения коррозии металлов. Сенкус (Composition and sheet material for inhibition of corrosion of metals. Senkus Murray) [Daubert Chemical Co.]. Пат. США 2739870, 27.03.56

Для торможения атмосферной коррозии металлов предложена композиция, состоящая из органич. моно-, ди- или полиамида, водорастворимого неорганич. нитрита металла и соли бензойной к-ты, усиливающей защитное действие первых двух компонентов. На 1 вес. ч. нитрита приходится по 0,05—20 вес. ч. амида и бензоата. Амид должен содержать в структурной цепи <25 атомов С. Бензоаты применяются щел. и щел.-зем. металлов, а также Al и Fe. Предложено также применять пропитку этим составом листового материала. В частности, предложена пропитка этого материала смесью мочевины, нитрата щел. металла и бензоата натрия в равных по весу кол-вах. А. Мамет

См. также: Эльхемографич. измерения 50850. Скорость окисления Cu в HNO_3 50852. Растворение монокристаллич. Zn в к-те 50854. Анодное поведение Ni в H_2SO_4 50851. Материалы, стойкие к окислению 51774. Щелоче- и кислотоупорная замазка 53412. Защитные покрытия из силиконов 52898. Окраска водосборников 52917. Временные защитные покрытия для металлов 52920. Защитные свойства лаковых покрытий 52928. Покрытия из пластмасс 52705.

ПРОЦЕССЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Редакторы *В. А. Жужиков, Б. Г. Лукьянов, В. Г. Фастовский*

53472. Процесссы и оборудование химических производств. Т. I. (化學工學と化學機械.第1卷),化學工業, Кагаку когё, Chem. Ind. (Japan), 1956, **7**, прилож. № 4,1 — 272 (японск.)

53473. Всплывание единичных пузырьков в среде жидкости. Меликян Р. А., Ж. прикл. химии, 1956, 29, № 12, 1792—1802

Рассмотрены вопросы теории и проведено эксперим. исследование явления свободного всплывания единичных пузырьков в среде жидкости (Ж) на системе воздух—вода. Установлено, что приращение потенциальной энергии системы от начала до конца всплывания газа в слое Ж остается постоянным и равно $\Delta U = V_1(P + h\gamma) = \text{const}$, где ΔU — приращение потенциальной

энергии системы, V_1 — объем пузырька, P — давление над Ж, h — высота столба Ж, γ — уд. вес Ж. Указано, что работа расширения газа в период его всплывания полностью затрачивается на преодоление трения и что потеря потенциальной энергии системы, вследствие обратного стекания Ж в ходе всплывания газа, количественно равна работе расширения газа. Установлено, что в простейшем виде явление свободного всплывания пузырьков в среде Ж представляет совокупность трех одновременно действующих и взаимно сопряженных материальных потоков: потока смеси пузырьков и Ж, направленного вверх; потока Ж, направленного вниз; потока всплывающих пузырьков в параллельном потоке смеси, направленного вверх. С. Крашенинников

53474. Образование капель в жидкостях при истечении из сопел при больших расходах. З и м е с, К а у ф м а н (Tropfenbildung in Flüssigkeiten an Düsen bei hohen Durchsätzen. S i e m e s W., K a u f f m a n n J. F.), Chem.-Ingr.-Techn., 1957, 29, № 1, 32—38 (нем.; рез. англ., франц.)

Исследовался процесс образования капель при истечении легкой жидкости (Ж) из сопла, погруженного в тяжелую Ж, при средних и больших расходах, характеризующихся тем, что из сопла вытекает струя, которая диспергируется на некотором расстоянии от сопла (при средних расходах) или непосредственно на выходе из него (при больших расходах). Диаметр сопла d_s составлял 1, 2, 3, 4 и 6 *мм*. Скорость Ж в сопле изменялась от 20 до 200 *см/сек*. Ход процесса истечения фиксировался путем скоростной фотосъемки, производившейся с выдержкой 1/600 сек. При обработке опытных данных принималось, что мелкие капли являются сферич., а более крупные имеют форму эллипсоидов. Обнаружено, что при увеличении расхода Ж максимум на кривых распределения перемещается в сторону капель большего размера. При некотором расходе наряду с основным максимумом на кривых распределения появляется второй максимум в области малых диаметров капель. При больших расходах Ж (для сопла диам. 4 *мм*) основной максимум пропадает и остается лишь максимум в области малых размеров капель. Такой характер изменения размеров капель объясняется тем, что с увеличением расхода Ж одновременно происходит увеличение диаметра капель и раздробление некоторой их части. В соответствии с изложенным уд. поверхность капель для сопел различных диаметров достигает максимума при малых скоростях Ж в сопле, затем с увеличением скорости уд. поверхность проходит через минимум, после чего вновь возрастает. Миним. значение уд. поверхности имеет место при скоростях Ж, соответствующих максим. кол-ву образующихся крупных капель. Скорость Ж, отвечающая точке минимума, возрастает с уменьшением d_s. Зависимость сопротивления сопла от скорости Ж для всех сопел выражается одной кривой. При малых расходах Ж влияние поверхностного натяжения σ незначительно. С увеличением расхода Ж максимум на кривых распределения смещается в область малых диаметров капель тем скорее, а уд. поверхность возрастает в тем большей степени, чем меньше σ на границе раздела фаз. Из результатов исследования вытекает, что уд. поверхность капель зависит главным образом от диаметра сопла и расхода Ж, в меньшей степени от σ и разности уд. весов и в очень малой степени от вязкости обеих фаз. Уд. поверхность $Q_{\text{макс}}$, соответствующая точке максимума в области малых расходов Ж, определяется ур-нием $Q_{\text{макс}} = 5\,5/d_s^{4/_3}$ *см²/см³*. В. Коган

53475. Движение газа сквозь неподвижный слой. Расчет коэффициента трения посредством коэффициента лобового сопротивления отдельной частицы. С и р а и (固定層を通る流體の壓損失摩擦係數の一表示法 CDおよびこれと單一粒子の抵抗係數 fv, との關係について. 白井隆). 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20 № 8, 434—439 (японск., рез. англ.)

Проведено эксперим. определение коэф. трения при прохождении газа сквозь неподвижный и слабо псевдоожиженный слой твердых частиц. Указано, что коэф. трения может быть рассчитан по ур-нию: $\Delta p / L_a = 2\,(fv'')\,[u\mu_F / (g_c D_p^2)]$, где Δp — разность давлений в *г/см²*; L_a — фиктивная высота слоя твердых частиц в *см* при свободном объеме, равном нулю; fv'' = коэф. трения; u — линейная скорость газа в *см/сек*, отнесенная ко всему сечению колонны; μ_F — вязкость газа в *г/см сек*; g_c — коэф. пропорциональности; D_p — средний диаметр частицы в *см*. По опытным данным и по данным, полученным путем пересчета результатов других исследований, построен график зависимости коэф. трения для фиксированного слоя и для отдельной шаровой частицы от модифицированного критерия Рейнольдса $\text{Re}_p = D_p G / \mu_F$, где G — весовая скорость газа на единицу сечения аппарата в *г/сек·см²*. Отмечается, что в псевдоожиженных слоях коэф. трения уменьшается обратно пропорционально скорости газа, приближаясь к значению коэф. трения для отдельной шаровой частицы. При достижении коэф. трения этого значения вместо процесса псевдоожижения наблюдается унос твердых частиц. Указывается, что в среднем значение коэф. трения для фиксированного и слабо псевдоожиженного слоя частиц в 55—80 раз выше значения коэф. трения отдельной частицы. Указывается, что при среднем увеличении коэф. трения в 66.6 разность давлений для фиксированного слоя может быть выражена посредством коэф. лобового сопротивления отдельной частицы: $\Delta p / L_a = [u\mu_{F'}(g_c \cdot D_p^2)] \times 50\,C_D \cdot \text{Re}_p$, где C_D — коэф. лобового сопротивления отдельной частицы. С. Крашенинников

53476. Конференция по очистке дымовых и промышленных газов (Journée du dépoussiérage des fumées et gaz industriels. Paris. Inst. franç. combustibles et énergie. 1954, 215 p., ill.) (франц.)

Рассмотрены вопросы классификации, испытания и выбора оборудования; гранулометрич. состава и агломерации аэрозолей; применения фильтров, циклонов и мультициклонов; использования ультразвука; теории электростатич. осаждения; загрязнения атмосферы отходящими газами. С. Гинзбург

53477. Пылеулавливающее оборудование. I. В и л ь с о н (Dust collection equipment. I. W i l s o n A l a n), Steam Engr, 1956, 26, № 302, 75—78 (англ.)

Приведены схемы устройства и краткое описание 4 золоуловителей циклонного типа для котлов малой мощности (до 10 *т/час*). Два из них обладают очень малым гидравлич. сопротивлением (5—6 *мм* вод. ст.) и дают на грубой золе (95% > 43 μ) степень улавливания 75%. Два другие аппарата с несколько бо́льшим сопротивлением (от 12 до 25 *мм* вод. ст.) дают на золе такой же крупности степень улавливания 85—90%. Ю. Скорецкий

53478. Усовершенствование и применение гидроциклонов. П о с п и ш и л (Vývoj a použití hydrocyklonů. P o s p í š i l J.), Chem. průmysl, 1956, 6, № 1, 36—38 (чешск.)

53479. Извлечение из отходящего воздуха в производстве искусственного волокна соединений, содержащих серу, поглотителями, содержащими железо. Г р е г о р, Г а ж о, П л ь ш к о (K problému odsírenia odpadového vzduchu tovární na viskozóvé vlákna železitými absorbentmi. G r e g o r, G a ž o T.,

Plško E), Chem. průmysl, 1955, **5**, № 4, 159—162 (чешск.)

53480. **Установка диафрагмы правильного размера. Труп, Гудуин** (Install the right-size orifice. Troupe Ralph A., Goodwin Bernard M.), Chem. Engng, 1956, **63**, № 10, 199—203 (англ.)

Рассмотрено регулирование потока жидкости, поступающей из центробежного насоса в аппарат, при помощи диафрагмы. Приведены 2 метода расчета диафрагмы, основанные на использовании гидродинамич. закономерностей и характеристик центробежного насоса. Правильность расчета диафрагм обоими методами проверена в лаборатории путем сравнения эксперим. результатов с расчетными. С. Крашенинников

53481. **Теория аналогии теплоотдачи и трения при движении жидкости и газа по трубе и теплоотдача в случае использования расплавленного металла. Киёсэ** (管内流れの流體摩擦．傳熱アナロジー理論および熔融金属を用いた場合の熱傳達．清瀬量平), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 5, 283—289 (японск.)

Обзор. Библ. 22 назв. Г. Фонарева

53482. **Теплообмен в условиях свободного ламинарного движения газа с переменной вязкостью у вертикальной стенки. Танаев А. А.,** Ж. техн. физики, 1956, **26**, № 12, 2714—2719

Дано теоретич. решение задачи о теплообмене при свободной конвекции газа у вертикальной стенки с учетом изменения вязкости от т-ры. Система дифференциальных ур-ний в частных производных сведена к системе обыкновенных дифференциальных ур-ний. Первое приближение приводит к решению: $Nu_m / Gr_m^{1/4} = 0{,}359\,[1 + (T_w / T_\infty)]^{0{,}404}\,(T_w / T_\infty)^{-0{,}154}$, где в выражениях Nu_m и Gr_m физ. параметры газа отнесены к средней т-ре пограничного слоя; T_∞ — т-ра невозмущенного потока; T_w — т-ра у стенки. Получены также второе и третье приближения. Все они сопоставлены с эмпирич. зависимостью $Nu_m = 0{,}54\ (Gr \times Pr)_m^{1/4}$, и показано, что в диапазоне $(T_w / T_\infty) = 0{,}5 \div 2{,}5$ различие между теоретич. и эксперим. значениями комплекса $Nu_m / Gr_m^{1/4}$ не превосходит 10%. Это доказывает, что предпосылки, положенные в основу теоретич. решения, удовлетворительно отражают существо процесса.

Ю. Петровский

53483. **Конденсация водяного пара из движущейся паро-воздушной смеси. Баум В. А., Брдлик П. М.,** Теплоэнергетика, 1957, № 1, 42—45

Экспериментально исследован процесс конденсации водяного пара из паро-воздушной смеси, движущейся внутри вертикальной трубки (диам. 18/22 *мм*, длина 800 *мм*), охлаждаемой водой. Опыты проводились при значениях $Re_н$ на входе в конденсаторную трубку, равных 2800—40000, средних по трубе значениях $Re = 1300 \div 40000$, объемных содержаниях пара $\varepsilon_н = 0{,}186 \div 0{,}965$, давлении смеси $p_c = 1 \div 1{,}3$ *ата*. Средние по длине трубы значения коэф. массообмена могут быть найдены из ур-ния $П_т = 13{,}0\,Re^{-0{,}2} \times (p_п/p_c)^{1{,}2}\,[(p_п - p_{ст}) / p_c]^{0{,}105}$, где $p_п$ и $p_{ст}$ — парц. давления пара в смеси и при т-ре стенки. Обработаны также эксперим. данные Фастовского В. Г. и Ровинского А. Е. (Известия ВТИ, 1950, № 4, 24—26) и для $700 < Re < 1300$ получено аналогичное ур-ние $П_т = (2p_п / p_c - 0{,}06)\,[(p_п - p_{ст}) / p_c]^{0{,}105}$. Наступление переходного режима при меньших Re (по сравнению с теплообменом однофазной жидкости) возможно связано с дополнительной турбулизацией потока, вызванной наличием при конденсации пара постоянного поперечного потока в-ва и фазовыми превращениями. А. Ровинский

53484. **Метод расчета конденсатора для паро-газовых смесей. Кавамура** (ガスー蒸氣混合物に對する冷却凝縮器の設計法．河村裕治), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 9, 447—450 (японск.)

53485. **Приближенное уравнение для определения коэффициента теплоотдачи при выпаривании жидкостей. Хоблер** (Uproszczone równanie na współczynnik α przy odparowaniu cieczy. Hobler T.), Przem. chem., 1956, **12**, № 2, 96—98 (польск.; рез. русск., англ.)

Предлагается приближенное ур-ние для расчета коэф. теплоотдачи α при кипении $Nu_z = \alpha\delta_z / \lambda = 4{,}41 \cdot 10^{-3} \times (V_p / K)^{1{,}5}\,(p\delta / \sigma)^{1{,}75}$, где δ_z — геометрич. фактор, равный $(\nu^2 / g)^{1/3}$ ν — кинематич. вязкость жидкости в *м²/час*, g — ускорение силы тяжести в *м/час²*, λ — теплопроводность жидкости в *ккал/м час град*; V_p — коэф., определяемый из соотношения $V_p \cong \gamma' / \gamma''$, γ' — плотность кипящей жидкости в *кг массы/м³*, γ'' — плотность насыщ. пара в *кг массы / м³*, k — коэф., равный $r / (c\Delta tK$, r — скрытая теплота парообразования в *ккал/кг*, c — теплоемкость р-ра в *ккал/кг град*, Δt — разность т-р между стенкой и кипящей жидкостью в градусах, p — давление в аппарате в *ата*, δ — величина, пропорциональная диаметру образующихся пузырьков в *м*, определяемая из соотношения $\delta = \sqrt{\sigma / \bar{\gamma}'}$, где σ — поверхностное натяжение в *кг/м*, $\bar{\gamma}'$ — уд. вес кипящей жидкости в *кг/м³*.

С. Крашенинников

53486. **Циркуляция в жидких каплях. Колдербанк, Коршинский** (Circulation in liquid drops. Calderbank P. H., Korchinski I. J. O.), Chem. Engng Sci., 1956, **6**, № 2, 65—78 (англ.; рез. франц.)

Экспериментально исследован процесс теплообмена при прохождении капель (К) ртути и бромбензола через водн. р-р глицерина. Опыты проводились в стеклянной колонке диам. 3,7 *см* и длиной 20 *см*. В случае бромбензола внутренняя циркуляция наблюдалась визуально. Экспериментально определялись размер и скорость К, т-ра К на входе и выходе колонки, а также т-ра жидкости и ее расход. Установлено, что внутренняя циркуляция приводит к увеличению эффективной температуропроводности (ТП) в 2,25 раза по сравнению с молекулярной ТП и оказывает незначительное влияние на коэф. теплоотдачи жидкости и коэф. лобового сопротивления К. В области $Re \leqslant 200$ К ведут себя как твердые шарики. Более резкое увеличение эффективной ТП и коэф. теплоотдачи жидкости при $Re > 200$ объясняется вибрацией К. Р. Артым

53487. **О теплопередаче в псевдоожиженном слое. Кунии** (流動層における傳熱について，國井大藏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 6, 294—302 (японск.)

53488. **Свойства теплоносителей, применяемых в атомных реакторах. Киёсэ** (原子炉に用いられるクーラントの諸性質．清瀬), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 5, 289 (японск.)

53489. **Исследование кожухотрубного теплообменника. Линке** (Untersuchungen über Rohrbündel-Wärmeübertrager. Linke W.), Chem.-Ingr-Techn., 1955, **27**, № 3, 142—148 (нем.; рез. англ., франц.)

53490. **Пластинчатые теплообменники. Джапп** (Plate heat exchangers. Jupp J. F.), Canad. Chem. Process, 1954, **38**, № 13, 48, 50, 52 (англ.)

53491. **Количество охлаждающей воды и размер барометрической трубы в конденсаторе смешения. Сато, Катаока** (混合凝縮器の冷却水と大氣脚の

寸法. 佐藤 敬夫, 片岡宏), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, **18**, № 8, 395 (японск.)

53492. **Переключение нагнетательной и всасывающей линий. Куормби** (The discharge-suction cross section. Quarmby Ben), Canad. Refrig. and Air Condit. J., 1956, **22**, № 12, 21—22 (англ.)

Для периодич. отогревания испарителя компрессионной холодильной установки в целях удаления отложений снега производится переключение нагнетательной и всасывающей линий: горячий хладагент из компрессора направляется в испаритель, а оттуда через конденсатор возвращается в компрессор. В некоторых случаях устраивается обводная линия, благодаря которой в период отогревания хладагент не проходит через дроссельное устройство. Ю. Петровский

53493. **Воздухоотделитель для крупных холодильных установок. Дик М.,** Холодильная техника, 1956, № 4, 67—68

Описан воздухоотделитель, по принципу действия аналогичный аппарату, который серийно изготовляется з-дом «Компрессор», но в отличие от него имеющий охлаждаемую поверхность в 3,7 раза больше. Благодаря этому даже при значительном попадании воздуха в холодильную систему при осмотре и ремонте достаточно 1—2 суток непрерывной работы для полного освобождения от инертных газов. Б. Сумм

53494. **Использование γ-лучей для определения объемного напорного паросодержания и истинного уровня в аппарате. Стерман Л. С., Сурнов А. В.,** Теплоэнергетика, 1955, № 8, 39—43

Описана опытная установка для определения при помощи γ-лучей доли поперечного сечения аппарата, занимаемого паром при барботаже его сквозь слой жидкости. Полученные по этому способу результаты сравнены с данными, найденными путем определения уд. веса паро-водяной смеси при помощи дифференциального манометра. Отмечено, что расхождение между величинами, полученными по обоим способам, не превышает погрешности измерений и составляет 10—15%. Указано, что понятие истинного уровня (границы между зонами паро-водяной смеси и чистого пара) при большой интенсивности барботажа является условным, так как переход одной зоны в другую осуществляется постепенно. При небольшой интенсивности барботажа наблюдается более резкая граница между обеими зонами. В. Жужиков

53495. **Метод изучения диффузионных явлений, протекающих в гетерогенных условиях. Закощиков А. П.,** Сб. научн. работ. Высш. школа промысл. кооперации, 1956, вып. 1, 20—30

Предлагается метод изучения диффузионных явлений в тех случаях, когда в-во в ходе процесса образуется в твердой фазе и по мере образования диффундирует в р-р. Для выяснения характера распределения конц-ии в-ва в различных зонах р-ра в заданный момент времени вся жидкая фаза разделяется на 3 фракции, изучаемые отдельно: сливную жидкость (Ж), Ж, отжимаемую под давл. до 250 *ат*, и удержанную Ж, прочно связанную с твердой фазой. Применение метода поясняется на примерах адсорбции NaOH и к-т растительными материалами (РМ), диффузионного извлечения пентоз при гидролизе РМ, выяснения зависимости диффузионного извлечения сахара при гидролизе РМ от величины модуля. Метод применим также при изучении других диффузионных процессов в гетерог. среде и процессов адсорбции из р-ров. А. Ровинский

53496. **Улучшенные способы расчетов по перегонке нефти. Эдмистер** (Improved integral technique for petroleum distillation calculations. Edmister Wayne C.), Industr. and Engng Chem., 1955, **47**, № 9, Part 1, 1685—1690 (англ).

53497. **Успехи в области усовершенствования установок для осуществления контакта между жидкостью и газом. Хата** (液ガス接觸裝置の進步. 八田四郎次), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 9, 457—463 (японск.)

Обзор. Библ. 24 назв. Г. Фонарева

53498. **О захлебывании насадочных колонн при работе с системами газ — жидкость и жидкость — жидкость. Фудзита** (充塡塔の溢汪速度. 藤田重文), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, **19**, № 3, 131—132 (японск.)

53499. **Об эффективности разделения при фракционировании бинарных идеальных и неидеальных систем. Робу** (Asupra criteriului de separare prin fracţionare a sistemelor binare ideale şi neideale. Robu I. V.), Studii. Inst. petrol. şi gaze Bucureşti, 1955, № 1, 41—62 (рум.)

Выведено ур-ние для определения коэф. разделения и числа теоретич. ступеней при фракционировании идеальных и неидеальных систем. З. Хаимский

53500. **Расчет режима полного орошения сложной колонны. II. Багатуров С. А.,** Химия и технол. топлива, 1956, № 7, 68—71

Путем совместного решения ур-ний материального баланса и ур-ний Фенске-Андервуда выведены ур-ния для определения миним. числа теоретич. тарелок при бесконечно большом флегмовом числе для случаев, когда один или несколько компонентов полностью отсутствуют в дистиллате или кубовом остатке. Метод расчета по выведенным ур-ниям поясняется примером. Сообщение I см. РЖХим, 1957, 3277. В. Коган

53501. **Расчет ректификационной аппаратуры для азеотропных тройных смесей. Шишкин К. Н.,** Тр. Днепропетр. хим.-технол. ин-та, 1956, № 5, 69—79

На примере системы метанол — хлороформ — бензол поясняется применение предложенного ранее метода расчета равновесных составов пара и жидкости в 3-компонентных системах с азеотропными точками (РЖХим, 1956, 73820). Рассматривается применение этого способа к тройным системам с различным сочетанием положительных и отрицательных бинарных азеотропов. Для определения миним. флегмового числа в процессе ректификации предлагается пользоваться диаграммой состав пара — состав жидкости для компонента, отбираемого в качестве дистиллата. Принимается, что рабочая линия в этой диаграмме является прямой. В. Коган

53502. **Новый метод определения оптимальной конструкции колпачковых тарелок. Часть III. Техника расчета. Болс** (New process design methods for optimum bubble-cap tray design. Part III. Design technique. Bolles William L.), Petrol. Process., 1956, **11**, № 4, 72—79 (англ).

Производится предварительный выбор одного из стандартных типов колпачков (К) и по графику (см. пред. сообщ. РЖХим, 1957, 3280) определяется площадь прорезей К, необходимая при полной их нагрузке для обеспечения заданной производительности. Затем выбирается расстояние между К, определяется площадь тарелки (Т), находящаяся в сфере действия К, которая составляет ~60% от общей площади Т, и вычисляется диаметр колонны. В зависимости от отношения расходов жидкости и пара выбирается тип Т. В порядке возрастания этого отношения рекомендуется применять следующие Т: 1) с противотоком, 2) с противотоком и ступенчатым расположением колпачков (СРК), 3) с перекрестным током, 4) с перекрестным током и СРК, 5) с распределением жидкости на 2 потока (2-ходовые), 6) 2-ходовые с СРК, 7) 2-ходовые с промежуточными переливными порогами (ППП), 8) 2-ходовые с ППП и СРК. С учетом найденного диаметра

колонны производится новый выбор типа К, определяется площадь, на которую распространяется их действие, и сечение сегментных переливных труб. Выбираются расстояния между Т и расположение К на Т и делается гидравлич. расчет, на основании которого уточняется конструкция Т. Расчет повторяется до определения оптимальной конструкции Т, характеризуемой миним. стоимостью (включая монтаж) одной теоретич. Т. Расчет рекомендуется производить для верхней и нижней Т, а также для Т, находящихся непосредственно выше и ниже точки ввода исходной смеси. Рекомендуется расположение К по равностороннему треугольнику. При сильно отличающихся расходах пара и жидкости в разных частях колонны должны применяться Т разных типов. В. Коган

53503. **Характеристика тарелок системы «унифлюкс».**— (Here's how uniflux trays are performing.—), Oil and Gas J., 1955, 54, № 7, 100—103 (англ.)

Указано, что в эксплуатации находятся ~100 колонн с тарелками системы «унифлюкс» (РЖХим, 1955, 42144) и 150 колонн с такими тарелками сооружаются. Приведены рабочие характеристики 6 колонн, примененных в различных операциях нефтепереработки (к.п.д. тарелок достигает в среднем 96%). Ю. Петровский

53504. **Новые данные о работе тарелок «унифлюкс». Боулз** (New operating data for uniflux trays. Bowles V. O.), Petrol. Refiner, 1955, 34, № 7, 118—119 (англ.)

53505. **К кинетике массообмена между газами и жидкостями. Фильштих** (Zur Kinetik des Stoffaustausches zwischen Gasen und Flüssigkeiten. Vielstich Wolf), Chem.-Ingr-Techn., 1956, 28, № 8—9, 543—551 (нем.; рез. англ., франц.)

Рассмотрение кинетики абсорбции основано на предположении, что сопротивление при переходе абсорбируемого в-ва через границу раздела фаз мало по сравнению с сопротивлением диффузионному переносу в каждой фазе. На основании 2-го закона Фика дается вывод ур-ний для расчета скорости абсорбции для неподвижных и движущихся фаз, а также при наличии обратимой и необратимой р-ции 1-го порядка. Рассматривается также случай протекания обратимой р-ции 2-го порядка. Для колич. проверки указанного выше предположения экспериментально исследовался процесс десорбции и абсорбции CO_2 при разных т-рах струй декалина и воды. Поглощение газа производилось в закрытом термостатированном сосуде, в котором струя жидкости диам. 0,6—0,8 *мм*, длиной от 7 до 30 *мм* получалась за счет свободного истечения из капилляра. Расход поглощенной CO_2 измерялся с помощью газовой бюретки. В соответствии с теорией, опытными данными обнаружена линейная зависимость кол-ва газа, абсорбированного в единицу времени, от корня квадратного из длины струи или объемного расхода жидкости. Данные для процессов абсорбции и десорбции ложатся на одну прямую. Показано, что рассчитанные по опытным данным коэф. диффузии в системе CO_2— декалин хорошо согласуются с литературными данными для других систем. Для системы CO_2— вода, в которой имеет место хим. р-ция образования угольной к-ты, приводятся результаты предварительных опытов. Из опытных данных следует, что температурная зависимость скорости абсорбции объясняется лишь изменением коэф. диффузии с т-рой, а не изменением скорости р-ции. Основываясь на количественном совпадении рассчитанных и опытных данных, сделан вывод, что для описания процесса массообмена между газом и движущейся жидкостью (во всяком случае при ламинарном ее движении) можно принять, что определяющим процессом является диффузия в каждой фазе, а не переход в-ва через границу раздела фаз. В. Коган

53506. **Характеристики условий захлебывания пульсационной экстракционной колонны. Эдуардс, Бейер** (Flooding characteristics of a pulse extraction column. Edwards R. B., Beyer G. H.), A. I. Ch. E. Journal, 1956, 2, № 2, 148—152 (англ.) См. РЖХим, 1956, 80350.

53507. **Противоточный многоступенчатый центробежный экстрактор. Цудзи** (ハーシトムパース．ゼツト式收塵濾過器．北俊一), 化學工學, Когаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1955, 19, № 4, 187—191 (японск.)

53508. **Видоизмененная диаграмма «*i* — *x*». Итани** (新らしい *i-x* 濕度圖表．井伊谷鋼一),化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Tokyo), 1954, 18, № 8, 385—386 (японск.)

53509. **Исследование механизма сушки влажных материалов. Михеева Н. С.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 6, 64—77

Рассмотрены результаты изучения процесса сушки капиллярнопористых тел путем определения полей т-ры и влажности в пограничном слое. Приведены подробное описание техники измерения и математич. обработка эксперим. данных. А. Емельянов

53510. **Основные коэффициенты переноса тепла и массы вещества во влажных материала. Лыков А. В.**, Тр. Моск. технол. ин-та пищ. пром-сти, 1956, вып. 6, 7—20

Даны математич. анализ основных законов и коэффициенты переноса тепла и в-ва при термич. обработке влажных материалов. А. Емельянов

53511. **Испарение во влажный воздух органических растворителей со смоченных ими поверхностей. Йосида, Хёдо** (空氣中の水蒸氣が有機溶劑の濕球におよぼす影響．吉田哲夫，兵働務), 化學工學, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 10, 534—540 (японск.; рез. англ.)

Эксперим. данные показывают, что благодаря наличию воды в воздухе при $t_{wd} > t_{a1}$ т-ра смоченного р-рителем термометра во влажном воздухе t_{a1} для негигроскопичных р-рителей (толуол и CCl_4) оказывается больше, чем т-ра того же термометра в сухом воздухе t_{a1}' (t_{wd} — т-ра точки росы влажного воздуха). Для гигроскопичных р-рителей (метанол и этанол), если воздух не является абсолютно сухим, t_{a1} всегда больше, чем t_{a1}'. Влияние наличия паров воды на t_{a1} может быть выражено ур-нием $t - t_{a1} = b + a\,(t - t_{w1})$, где t — т-ра воздуха, t_{w1} — т-ра смоченного водой термометра во влажном воздухе и a и b — константы, определяемые из ур-ния теплового баланса поверхности, смоченной р-рителем. Основываясь на полученных данных для указанных выше р-рителей, сделано заключение, что для определения т-ры мокрого термометра может быть использовано ур-ние: $h/k' = \beta_0\,(Sc/Pr)^{1/3}\,C_н$, где h — коэф. теплоотдачи, k' — коэф. массопередачи, $\beta_0 = (h/k')_{эксп} / (h/k')$, Sc и Pr — критерии Шмидта и Прандтля для воздуха в нормальном состоянии и $C_н$ — влажность воздуха. Значения $(h/k')_{эксп}$ и β_0 определены путем обработки эксперим. данных. Вопреки имеющемуся в литературе указанию на то, что $h/(k'C_н) \approx 1$, показано, что эта величина > 1. В. Коган

53512. **Критическое рассмотрение методов измерения размеров зерен. Унгар** (A szemnagyság-mérés módszereinek kritikája. Ungár Tibor), Epitőanyag, 1956, 8, № 10, 365—375 (венг.)

Обзор. Библ. 29 назв. Г. Фонарева

53513. **Виброизоляция производственных агрегатов в химической промышленности. Ильинский В. С.**, Хим. пром-сть, 1957, № 1, 35—41

53514 К. Химическое машиностроение. Т. 1. Часть 1. Учебное пособие для III курса промышленных школ. Сост. Пошта, Кунст, Новосад, Вебер, Срнский, Лёфнер (Stavba stroju chemických. 1. díl 1. část, Učebni text pro 3. roč. PŠ str.— čtyrleté studium (Obor zařízení a stroje pro chem. a potr. výrobu). Sest Pošta Jiři, Kunst Arnošt, Novosad Zdeněk. Weber Miloš, Srnský Vladimír, Löffner Jiři. Praha, Stud a inf. ústav odb. školství, 1954, 183 str., il., 12,20 Kčs) (чешск.)

53515 П. Аппарат для очистки газа или воздуха. Вилиш, Вилиш (Gas- und Luftreinigungsapparat. Wilisch Julius, Wilisch Alexander). Пат. ГДР 7971, 18.10.54

Газ или воздух входит в цилиндрич. вертикальный аппарат сверху через сопло и поступает в камеру для улавливания крупных частиц, представляющую собой чашу с кольцеобразными ребрами на внутренней поверхности. Газ ударяется о дно чаши, причем от него отделяется часть крупных частиц, поднимается вдоль стенок чаши и уходит из нее, по возможности, без уменьшения скорости. Ребра вызывают в движущемся газе завихрения, в результате чего остальная часть крупных частиц отбрасываются на ребра и задерживается на них. Затем газ направляется в устройство, состоящее из пластинчатых тарелок, заполненных маслом, проходит сквозь отверстия в середине тарелок и выходит из аппарата через нижний штуцер. Г. Рабинович

53516 П. Аппарат для улавливания мелких капель жидкости из газового потока. Арборг (Abscheider für Flüssigkeitstropfen oder Schaum aus einem gasförmigen Medium. Arborgh Ake) [Aktiebolaget Svenska Fläktfabriken]. Пат. ФРГ 944726, 21.06.56

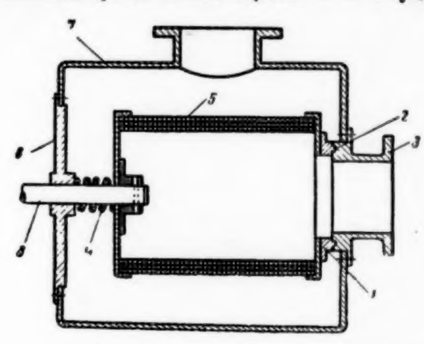
Описывается аппарат циклонного типа с корпусом, выполненным в виде спирали. Верхняя часть центральной трубы соединена с конич. раструбом. В месте этого соединения образуется кольцевой желоб, за счет того, что центральная труба входит в раструб на некоторую высоту. Основная часть жидкости выводится снизу, а часть жидкости собирается в желобе и выводится по трубе в боковой стенке аппарата. Я. Дозорец

53517 П. Аппарат для удаления твердого вещества из газов. Кесс (Apparatus for the removal of solid matter from gases. Kaess Franz Josef) [Suddeutsche Kalkstickstoffwerke A.-G.]. Пат. США 2741330, 10.04.56

Описывается фильтрующий аппарат с размерами 350 × 120 × 200 *см* для очистки от пыли газов карбидной печи при т-ре 300° (кол-во газа 500 $м^3/час$; состав: Co 65%, H_2 10%, CO_2 5%, N_2 20%). В качестве фильтрующей перегородки применяются пористые материалы из фарфора, глинозема, кокса. Степень запыленности газа в результате фильтрации уменьшается с 110 до 5 $г/нм^3$. Для предотвращения забивания пор фильтрующей перегородки последняя автоматич. продувается обратным потоком горячего чистого газа при давл. 300—400 *мм* вод. ст. Переключение циклов фильтрации и продувки производится посредством 3-ходовых кранов с электромагнитным приводом, управляемых дифференциальным мембранным манометром. Ю. Скорецкий

53518 П. Уплотнительное устройство барабанного фильтра для мокрой очистки воздуха и газов. Шлоц (Dichtungseinrichtung für Trommelfilter zur Naß-Reinigung von Luft und Gesen. Schloz Heinrich) [Heinrich Schloz und Willy Neumann]. Пат. ФРГ 944604, 21.06.56

Предлагаемая конструкция уплотнительного устройства позволяет облегчить сборку и разборку фильтра и значительно сократить длительность проведения этих операций. Устройство состоит из фланца *1* с кольцевым выступом *2*, входящим в паз штуцера *3*, и пружины *4*, прижимающей вращающийся барабан *5* к штуцеру *3*.



При разборке фильтра крышка *6* корпуса *7* фильтра удаляется и барабан *5* вместе с валом *8* извлекаются из фильтра. В. Реутский

53519 П. Ленточный фильтр. Вальню (Bandfilter. Wallny John Gunnar) [Metallgesellschaft. A.-G.]. Пат. ФРГ 946979, 9.08.56

Усовершенствование ленточного фильтра состоит в том, что между движущейся несущей лентой, разделенной поперечными ребрами на отдельные фильтрующие ячейки, и неподвижной отсосной камерой помещается движущаяся с той же скоростью и выполненная из резины натяжная лента. Назначение последней состоит в том, чтобы разгрузить от напряжений растяжения несущую ленту и вместе с тем обеспечить достаточно хорошую герметизацию между фильтрующими ячейками этой ленты и неподвижной камерой. Натяжная лента жестко скреплена с двумя параллельно расположенными шарнирными цепями, приводимыми в движение звездочкой, установленной между 2 приводными барабанами несущей ленты. Герметизация зазора между несущей и натяжной лентами создается уплотнительными ребрами, расположенными на поверхности натяжной ленты. Применение натяжной ленты позволяет значительно уменьшить радиус приводных барабанов и увеличить длину и ширину несущей ленты вследствие уменьшения ее толщины. В. Реутский

53520 П. Приспособление для фильтрации суспензий. Пальцер, Марр (Vorrichtung zum Ausfiltrieren von Feststoffen aus Flüssigkeiten. Palzer Karl, Marr Ernst) [Friedrich Uhde G. m. b. H.] Пат. ФРГ 947464, 16.02.56

Для фильтра состоящего из кольцевого желоба, разделенного перегородками на отделения для приема суспензии, промывной жидкости и отфильтрованного осадка, и фильтрующих ячеек, предложено вспомогательное устройство для подъема и опускания фильтрующих ячеек при их переходе из одного отделения желоба в другое. Устройство состоит из установленных под каждой из отсосных трубок рычагов, совершающих при вращении фильтрующих ячеек возвратно-поступательное движение в вертикальном направлении, причем скорость подъема и опускания рычагов установлена в соответствии с числом перегородок в желобе и с расстоянием между ними. В. Реутский

53521 П. Многослойный фильтр с плоскими или кольцевыми фильтрующими перегородками (Mehrschichtiges Anschwemmfilter in Rohr- oder Plattenform und Verfahren zu dessen Betrieb) [Fa. Philipp Hilge]. Пат. ФРГ 945748, 19.07.56

В качестве фильтрующей перегородки в фильтре используется несколько последовательно расположенных слоев из различных вспомогательных в-в (асбест, ки-

зельгур). В отличие от аналогичных фильтров, применявшихся до настоящего времени, фильтр позволяет производить замену или удаление любого фильтрующего слоя, не затрагивая других слоев. Фильтр с кольцевыми фильтрующими перегородками состоит из кожуха и установленных в нем 2 цилиндрич. перфорированных опорных перегородок, разделяющих пространство внутри кожуха на внутреннюю камеру и 2 кольцевые камеры, в которых намыванием образуются первичный и вторичный слои вспомогательного в-ва.
В. Реутский

53522 П. Метод изготовления щелевого фильтра из твердого материала. Краусхар (Verfahren zur Herstellung eines Spaltfilters aus festem Material. Kraushaar Reinhold). Пат. ФРГ 942625, 3.05.56

Изготовление щелевых фильтров из твердых материалов с шириной щели $<1/10$ *мм* обходится очень дорого, что объясняется трудностью сборки фильтров с такими узкими щелями. Предлагаемый метод значительно облегчает их изготовление. Метод состоит в том, что поверхности элементов, образующих щели (проволока, пластины), перед сборкой погружаются в среду, способную покрывать их равномерной по толщине пленкой (толщина пленки устанавливается в соответствии с необходимой шириной щели), застывающей при извлечении элементов из ванны. После сборки элементы жестко скрепляются друг с другом, а застывшая пленка удаляется путем растворения, оставляя между ними узкие щели заданной ширины. В. Реутский

53523 П. Приспособление к фильтровальному аппарату (Laitelma suodatuslaitoksiin) [Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelstofaktieselskab]. Фин. пат. 27998, 10.11.55

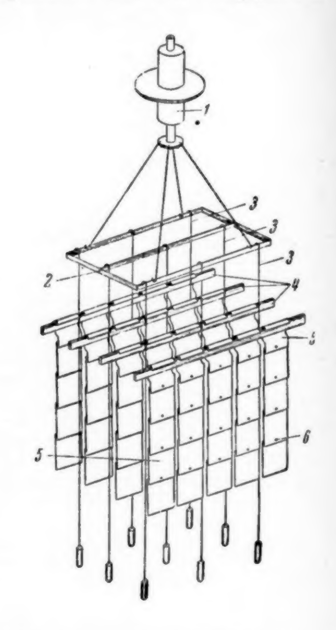
Описано приспособление к фильтру, очистка которого производится обратным потоком фильтрата. Приспособление состоит из 3-ходового крана и автоматически действующего пневматич. устройства, изменяющего положение 3-ходового крана таким образом, что через определенные интервалы времени фильтрат из сборника направляется обратно в фильтр для промывки фильтрующей перегородки. И. Смирнов

53524 П. Применение зернистых поверхностноактивных фильтрующих материалов, содержащих тяжелые металлы, для фильтрации жидкостей. Клейнерт, Гроганц (Körniges, oberflachenaktives, schwermetallhaltiges Filtermaterial zur Filtration von Flüssigkeiten. Kleinert Theodor, Grohganz Hermann) [Zellwolle Lenzing A.-G.]. Пат. ФРГ 946797, 9.08.56

В качестве материала для изготовления фильтрующих перегородок предложено использовать зернистые поверхностноактивные материалы, содержащие тяжелые металлы и приобретающие в процессе тепловой обработки желательную структуру пор. Для этой цели могут быть использованы колчеданный огарок или сульфиды Fe, размеры зерен которых лежат в пределах 0,1—1 *мм*, причем вес зерен с диам.$\leq 0{,}3$ *мм* должен составлять $\geq {}^1/_3$ от общего веса всего материала. Фильтрующие перегородки, изготовленные из таких материалов, в отличие от тканевых, легко подвергаются регенерации и имеют более высокую проницаемость. В частности, такие перегородки могут быть использованы для фильтрации вискозы. В. Реутский

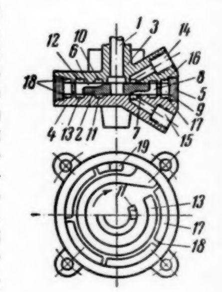
53525 П. Усовершенствование электрофильтров (Perfectionnements aux précipitateurs électrostatiques) [Compagnie pour la fabrication des compteurs et matériel d'usines à gaz]. Франц. пат. 1110366, 13.02.56

Усовершенствование электрофильтра предусматривает применение составной конструкции осадительных пластин (ОП). Помимо удобств монтажа, который в этом случае можно производить, пользуясь небольшими люками в корпусе аппарата, составные ОП характеризуются еще дополнительными преимуществами: 1) легко достигается точное вертикальное расположение электродов и устраняется опасность деформации последних в ходе монтажа; 2) электроды могут быть изготовлены из пластин очень малой толщины, что дает возможность применять дорогостоящие коррозионностойкие металлы; 3) облегчается удаление осажденного на электродах материала. Электрофильтр состоит из изолятора *1*, на котором подвешаны рамы *2* для крепления коронирующих проводов *3*. На опорных рейках *4* подвешаны составные пластины *5*, скрепляемые болтами *6*. Электроды промываются водой, которая поступает по трубопроводу (на рис. не показан). Ю. Скорецкий



53526 П. Лабиринтный эмульгатор. Хейнольд (Mander-emulsor. Heinold G. Willy). Пат. ГДР 11703, 30.06.56

Находящийся на валу *1* диск *2* вращается в замкнутом пространстве, ограниченном верхней *3* и нижней *4* крышками и центрирующим их кольцом *5*, в котором имеется штуцер для удаления воздуха. С обеих сторон на *2* имеются выемки, образующие каналы *6* и *7*, сообщающиеся с помощью отверстий *8*. По периферии *2* имеет радиальные лопасти *9*. Система каналов *6* и *7* с кольцевыми выточками *10* и *11*, а также *12* и *13* образуют насос для двух жидкостей, в который последние поступают по штуцерам *14* и *15*. Выточка *13* тангенциальным каналом сообщается с образованной выточками *16* и *17* камерой, в которой находятся лопатки *9*. *16* и *17* расположены концентрически с выточками *12* и *13* и разделены перемычками *18*, плотно примыкающими к *2*, на отдельные части. Благодаря этому выточки *16* и *17* образуют с *9* ступенчатый канал, оканчивающийся разгрузочным желобом *19* со штуцером. Работа эмульгатора регулируется с помощью кранов, установленных на штуцерах *14*, *15* и *19*. В каналах *12* и *13* происходит предварительное смешение за счет повышения давления и циркуляции, возникающей между этими каналами через отверстия *8*. В ступенчатом канале, образованном *9*, *16* и *17*, происходит интенсивное перемешивание за счет изменения направления движения. В. Коган



53527 П. Смешивание газов с жидкостями. Мерки (Mixing of gases and liquids. Märky Her-

bert Leo) [Kerag Kesselschmiede, Apparate- und Maschinenbau]. Пат. США 2733056. 31.01.56

Смешение осуществляется подачей газа в полый ситчатый барабан, быстро вращающийся внутри наполненного жидкостью сосуда. Вращающийся барабан не соприкасается непосредственно с жидкостью, а отделен от последней пограничным слоем пены, образующимся при определенной скорости вращения за счет выхода газа из отверстий в стенках барабана. Опытами установлено, что при этом механич. энергия, затрачиваемая на привод барабана, уменьшается на 30—40%. Эффективность работы такого аппарата выше, чем насадочных колонн. Ю. Скорецкий

53528 П. Способ азеотропного обезвоживания смесей уксусной кислоты и воды или уксусной кислоты, уксусного ангидрида и воды. Алеритьер (Verfahren zur azeotropen Entwässerung von Gemischen aus Essigsäure und Wasser oder aus Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Wasser. Alhéritiere Louis) [Les Usines de Melle Soc. An.]. Пат. ФРГ 946799, 9.08.56

Предлагается способ обезвоживания с помощью азеотропной ректификации смесей уксусной к-ты, уксусного ангидрида и воды, содержащих летучие растворимые в воде примеси, наличие которых ухудшает условия расслаивания отгоняемых азеотропных смесей, что уменьшает эффективность разделения. Способ отличается тем, что процесс обезвоживания, проводимый в присутствии разделяющих в-в (РВ), осуществляется не во всей, а в части колонны. Над этой частью колонны устраивается сепарационная зона, через которую не происходит барботаж пара и из которой отводится выделяющийся здесь нижний водный слой. Верхний слой, представляющий собой р-р уксусной к-ты и уксусного ангидрида в РВ, по переливной трубе стекает в колонну. Над сепарационной зоной имеется ректифицирующая часть, состоящая не менее чем из 4 тарелок. Ректифицирующее действие этой части колонны, а также размеры дефлегматора и т-ра охлаждающей воды в нем должны обеспечивать возможность отбора в виде дистиллата основной части низкокипящих примесей, не содержащих РВ. Процесс обезвоживания путем азеотропной ректификации может осуществляться с применением комбинированного РВ, состоящего из основного и вспомогательного РВ. Последний образует с водой азеотропную смесь с более низкой т-рой кипения, чем основной РВ. Благодаря этому вспомогательный РВ оказывает эффективное действие в части колонны, находящейся выше зоны действия основного РВ. В качестве основного РВ могут применяться пропилацетат, изопропилацетат, а в качестве вспомогательного РВ — углеводороды (напр., бензол) с т-рой кипения, близкой к т-ре кипения циклогексана. В. Коган

53529 П. Аппарат для проведения диффузионных процессов между жидкостями и газами. Линдер (Laite nesteiden ja kaasujen välisten diffuusioprosessien suorittamiseksi. Linder Åke Vilhelm Bernhard). Фин. пат. 28064, 10.12.55

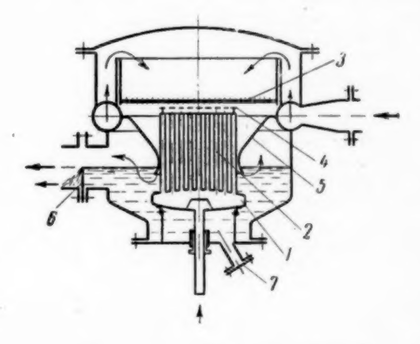
Описана абсорбционная колонна с рядом ситчатых тарелок для контактирования движущихся противотоком жидкой и газообразной фаз. Тарелки снабжены спец. желобами, расположенными так, что направление потока жидкости непрерывно меняется. В желобе, в месте изменения направления потока, устроены один или несколько направляющих выступов, делящих поток жидкости на два или больше отдельных потоков. И. Смирнов

53530 П. Аппарат для экстракции масла из растительного сырья. Андрюс (Apparatus for the extraction of oils from vegetable matter. Andrews Thomas) [Rose, Downs & Thompson]. Пат. США 2733136, 31.01.56

Экстракционный аппарат для извлечения масла из растительного сырья представляет собой горизонтальный бесконечный конвейер, состоящий из пропускающей р-ритель ленты с закрепленными на ее внешней стороне камерами. Конвейер заключен в кожух, в верхней части плотно прилегающий к камерам. Между верхней и нижней частями ленты имеются 6 секций, в которых поддерживается различное давление. Мелкоизмельченный материал вместе с р-рителем поступает в камеру, расположенную над секцией, в которой давление равно атмосферному. При движении камера перемещается над вакуумной секцией, в которой из материала извлекается р-ритель, а затем над секцией повышенного давления, где материал разрыхляется. Далее камера проходит над следующей секцией, где давление равно атмосферному; здесь к материалу добавляется свежий р-ритель. Затем камера последовательно перемещается над вакуумной секцией и секцией повышенного давления, где переработанное растительное сырье сбрасывается с конвейера. К. Сакодынский

53531 П. Способ быстрого охлаждения реакционного газа в каталитических процессах окисления. Поль, Кноп (Verfahren zur raschen Abkühlung der Reaktionsgase bei katalytischen Oxydationsprozessen. Pohl Walter, Knoop Ludwig). Пат. ГДР 11822, 27.06.56

С помощью насоса охлаждающая жидкость (Ж) (напр., вода) подается в небольшую распределительную камеру *1*, в верхнюю крышку которой вмонтирован пучок труб *2*. Поднимаясь по трубам, Ж частично испаряется. Подбрасывание Ж на опорную решетку *3*, поддерживающую катализатор, предотвращается с помощью расположенного над *2* сепаратора из проволочной сетки *4*. Реакционный



газ, выходящий через *3*, подвергается первоначальному охлаждению за счет смешения с паром и Ж, вытекающими из *2*. Затем охлаждение происходит в пространстве, ограниченном кожухом *5*, за счет теплообмена газа с Ж, стекающей по наружным стенкам трубок. При помощи перегородки *6* в межтрубном пространстве поддерживается уровень Ж, находящийся выше нижней кромки *5*, благодаря чему дальнейшее охлаждение газа происходит за счет барботажа через Ж. Содержащиеся в газе твердые частицы остаются в Ж и могут отводиться через штуцер *7*. В случае необходимости *2* может быть сделан такой длины, чтобы в нем происходило полное испарение Ж. Вместо пучка труб могут применяться змеевики. В. Коган

53532 П. Метод и аппаратура для охлаждения гранулированного контактного материала. Фанесток (Method and apparatus for cooling granular contact material. Fahnestock Frank C.) [Socony Mobil Oil Co., Inc.]. Пат. США 2741603, 10.04.56

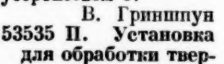
Предлагаются конструкция теплообменника и метод охлаждения контактного материала (КМ) в регенераторах крекинг-установок. В рассматриваемом аппарате вся поверхность теплообмена беспрерывно находится в контакте как с жидкостью, так и с КМ. Регулирование т-ры КМ обеспечивается созданием необходимых скоростей потоков, причем это достигается при отсутствии каких-либо вентилей или ограничителей в пространстве печи, что является основным преимуществом теплообменника при высоких т-рах в рабочей зоне. Метод заключается в следующем: в верхнюю зону регенератора *1* подается КМ из реакционной зоны. В регенераторе имеется перегородка *2* с большим колвом отверстий, в которые вставлены патрубки *3*. КМ, попадая на *2*, просыпается через *3* во второе отделение регенератора, затем проходит через ряды поперечных перфорированных и продуваемых воздухом труб *4*. Для предотвращения забивания отверстий в указанных трубах, последние сверху закрываются колпаками *5*. Воздух в регенератор подается для выжигания твердых отложений из КМ. Продукты сжигания отводятся из регенератора по трубам *10*. Процесс выжигания сопровождается выделением тепла и повышением т-ры КМ. Допустимая т-ра КМ 520—700°. При более высокой т-ре КМ теряет каталитич. свойства. Снижение т-ры материала достигается установкой поперечного пучка труб *6*, внутри которых протекает теплоноситель. Под этим пучком расположена следующая перегородка *7* регенератора, по конструкции аналогичная *2*. На концы патрубков *8* через ряд надеты передвигаемые спец. механизмом наконечники *9*, служащие для регулирования скорости высыпания КМ. При установке *9* в верхнее положение длины *8* будут одинаковыми и скорость материала по сечению зоны также будет одинаковой. Выдвижением *9* достигается удлинение *8*, что приводит к уменьшению скорости высыпания КМ. Т. Колач

53533 П. Метод осуществления циркуляции подвижных зернистых материалов. А й в и, Д е л а п л е й н (Verfahren zur Kreislaufführung freifließender körniger, fester Stoffe. I v e y E d w i n H a r r y, j u n, D e l a p l a i n e J o h n W a t s o n) [Houdry Process Corp.]. Пат. ФРГ 918323, 21.03.55 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 34, 8068—8069 (нем.)]

Предложен метод осуществления циркуляции подвижных зернистых материалов через реакционные зоны, в которых происходит их контакт с жидкими или газообразными в-вами. После этого материалы поступают в вспомогательную камеру, откуда сжатым газом поднимаются по вертикальной трубе в отстойную камеру, где происходит отделение газа или жидкости от твердых частиц, причем уровень твердых частиц в камере поддерживается всевремя приблизительно постоянным. Осевшие частицы снова поступают в реакционные зоны. Предложенный метод особенно рекомендуется для осуществления каталитич. превращений углеводородов, при которых катализатор может быть регенерирован при помощи кислородсодержащих газов. В. Реутский

53534 П. Способ и установка для удаления текучего материала из аппарата. Г е р с т н е р (Verfahren und Vorrichtung zur Entnahme eines fließfähigen Gutes aus einem Schacht. G e r s t n e r F e r d i n a n d) [Wacker-Chemie G. m. b. H.]. Пат. ФРГ 948413, 30.08.56

Шибер *2*, вплотную закрывающий выходное отверстие (ВО) шахты *1*, опускается вместе с находящимся на нем горячим продуктом (пластмасса, смола), после чего перемещается вл⋅во в направлении, перпендикулярном оси шахты. Одновременно передвигается в поперечном направлении и перекрывает ВО установленный на общей раме *4* шибер *3*, находящийся в крайнем верхнем положении. Рабочий цикл завершается опусканием *3* с находящимся на нем продуктом и последующим поперечным передвижением *4*. В случае особо высоких т-р ВО шахты снабжается холодильным устройством *5*. В. Гринштун

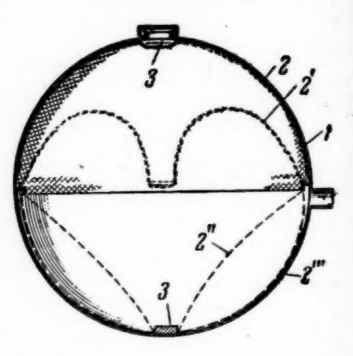


53535 П. Установка для обработки твердого мелкораздробленного вещества жидкостью или газом. Э р а н (Laite kiinteän hienojakoisen aineen käsittelemiseksi nestemäi sillä ja/tai kaasumäisilla äineilla. H é r e n g A n d r é). Фин. пат. 27849, 10.09.55

Установка выполнена в виде башни с несколькими механич. грохотами, на которых происходит контакт твердого тела с газами или жидкостями. И. Смирнов

53536 П. Газгольдер. Л а р с е н (Gas storage apparatus. L a r s e n L y l e V.) [Chicago Bridge and Iron Co.]. Пат. США 2737453, 6.03.56

Предложено усовершенствование для сферич. газгольдера *1* с подвижной гибкой диафрагмой *2*, заключающееся в том, что к *2* по центру прикрепляется груз *3*. Это приводит к тому, что при разгрузке и заполнении *1* не происходит трения *2* о стенки газгольдера. Кроме того, при наличии *3* не происходит образования складок на *2*, что приводит к накоплению в них воды, под действием которой происходит разгрузка *1*. *2'*, *2''* и *2'''* показывают промежуточные положения *2* в процессе разгрузки газгольдера. В. Реутский



См. также: Трубы из пластиков в хим. пром-сти 52715, 52723. Очистка воздуха от окислов азота 51750. Очистка коксового газа 52194, 52212. Теплоизоляцион-

ные материалы 51941, 52005. Выпаривание с термокомпрессией 53158. Выпарные установки 52994, 53148. Экстракция неорганич. в-в органич. растворителями 51739. Фракционированная перегонка производных пиридина 52169. Кристаллизация 53170. Адсорбер с предохранит. устройством 53575. Аппаратура для экстракции 53122. Аппаратура для непрерывного выщелачивания 53163, 53165. История перегонки 50293

КОНТРОЛЬНО-ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ. АВТОМАТИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ

Редакторы *А. М. Дробиз, Н. Я. Феста*

53537. **Роль измерительной и автоматической аппаратуры в химической промышленности и смежных производствах. Зарембский** (Rola aparatury pomiarowej w przemyśle chemicznym i przemysłach pokrewnych. Zarębski Henryk), Pomiary, automat., kontrola, 1955, 1, № 1, 13—16 (польск.)

Приведено экономич. обоснование применения измерительной аппаратуры и устройств автоматизации. Даны примеры роста производительности (от 50 до 10 000%), снижения затрат труда (от 20 до 80%) и экономии в расходе энергии (от 10 до 70%), полученных при автоматизации 15 различных технологич. процессов. Обсуждаются показатели оснащения хим. произ-в измерительной и регулирующей аппаратурой, а также главные системы контроля и управления. Указаны основные принципы применения средств автоматизации в хим. пром-сти и доля капитальных затрат на эти цели, составляющая от 4%, при установке единичных устройств, и до 40% при полной автоматизации процессов. Ю. Скорецкий

53538. **Дискуссия по вопросу метрологической терминологии. Фельш** (Dyskusja w sprawie terminologii metrologicznej. Felsz Jerzy). Pomiary, automat., kontrola, 1956, 2, № 4, 156—158 (польск.)

53539. **Анализ статических погрешностей систем автоконтроля. Синицын Б. С.,** Науч. зап. Львовск. политехн. ин-т, 1956, № 36, 113—124

53540. **Опыт снижения стоимости приборного оборудования опытной установки с подвижным катализатором. Майнет, Меркус** (Cost-saving techniques for instrumenting a fluidized bed pilot plant. Minet R. G., Mirkus J. D.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 12, 531—534 (англ.)

На опыте автоматизации полузаводской опытной установки с подвижным псевдоожиженным катализатором показывается, как можно упростить схему контроля и регулирования и этим получить значительный экономич. эффект. Указывается, что стоимость приборов опытной установки может достигать 50% от стоимости ее аппаратуры, между тем как в заводских условиях эта сумма не превышает 8—12%. Приведены примеры возможных упрощений. Так напр., вместо установки дифдатчика для измерения перепада давлений от 0 до 0,4 *кГ/см*² рекомендуется устанавливать 2 блока. 1-й блок — суммирующий, прибавляет к перепаду давл. 0,1 *кГ/см*², а 2-й удваивает полученное давление. В результате получается стандартное для пневматич. регулятора давление (0,2—1 *кГ/см*²). Вместо стандартного клапана предлагается шланг, пережимаемый мембранным исполнительным механизмом. В результате этих мероприятий сэкономлено 36% стоимости приборов и регуляторов. И. Ихлов

53541. **Автоматизация и радиоактивные изотопы. Анба** (オートメーションとラジオアイソトープ. 合葉修一), 化學工, Кагаку когаку, Chem. Engng (Japan), 1956, 20, № 7, 376—379 (японск.)

53542. **Применение радиоактивных изотопов для промышленной гамма-дефектоскопии. Езерский** (Zastosowanie izotopów promienio twórczych w gammagrafii przemysłowej. Jezierski Roman), Przegl. mech., 1956, 15, № 3, 92—94 (польск.)

См. также РЖХим, 1956, 54998.

53543. **Радиоактивный уровнемер типа УР-4. Фурман К., Ульященко В.,** Пожарное дело, 1956, № 2, 21

53544. **Оптический монохроматический пирометр ЕР-4 отечественного производства. Чекалинский** (Pirometr optyczny monochromatyczny EP-4 produkcji krajowej. Czekaliński Lech), Pomiary, automat., kontrola, 1956, 2, № 5, 177—178 (польск.)

После предварительной проверки и апробирования опытных образцов Главным управлением мер в Польше впервые начато серийное произ-во улучшенной модели оптич. пирометра типа ЕР-4. Прибор имеет 2 предела измерений: 800—1400° и 1200—2000°. Допустимая погрешность отсчета ±1,5% от верхнего предела шкалы. Вес пирометра∼1,7 *кг*. Приведены схемы, описание принципа действия и конструктивного устройства ЕР-4, а также фотография внешнего вида прибора. Ю. Скорецкий

53545. **Автоматический регулятор температуры сырой воды после подогревателей декремнизационной установки. Серебряков Г. И., Чириков В. И.,** Электр. станции, 1957, № 1, 77

Для автоматизации узла декремнизации был применен электронный регулятор т-ры типа ЭР-С з-да «Энергоприбор». Импульс на этот регулятор подается от термометра сопротивления, врезанного на выходе воды из водоподогревателей. Регулятор воздействует через колонку дистанционного управления и связанную с ней регулирующую заслонку на подачу греющего пара давл. 13 *ати* к подогревателям. М. Людмирский

53546. **Регулирование температуры и влажности в новой газовой лаборатории.**— (Temperature and humidity control in new gas laboratory.—), Chem. Engng and Mining Rev., 1956, 49, № 1, 17—19 (англ.)

При смешении газа, полученного из бурого угля, с хвостовыми газами нефтеперегонных з-дов и др. газами важно контролировать теплотворную способность получаемой газовой смеси. Установленные для этой цели регистрирующие калориметры Сигма требуют стабильной т-ры и влажности окружающей среды. В особенности влияют колебания т-ры и влажности на точность контрольных анализов, посредством которых поверяются калориметры. Для повышения точности измерений теплотворной способности газов лаборатория и комната, где установлены приборы, были снабжены установкой кондиционирования воздуха. Установка продувала через помещение 56 *м³/мин* фильтрованного, кондиционированного воздуха (75% циркуляционног и 25% свежего). Т-ра поддерживалась летом 27°, а зимой — 20°. В летнее время эта установка понижает влажность воздуха в 2 раза. Зимой влажностью воздуха можно пренебречь. Одновременно стабилизировали также т-ру вод, охлаждающей калориметры. Установка повысила точность проведения газовых анализов в лаборатории. И. Ихлов

53547. **Непрерывные анализы. Кумз** (Continuous analysis. Combes J. J.), Automation, 1956, 3, № 8, 49—53 (англ.)

Непрерывные анализаторы рекомендуется применять для контроля состава: а) входящих потоков; б) выхода из абсорбционных или скрубберных систем, для устранения нежелательных загрязнений продуктов; в) в реакционных сосудах, для определения и устранения опасных для процесса конц-ий; г) на выходе из реакторов, для определения активности катализаторов; д) в циркуляционных системах, для определения накопления инертных примесей; е) выходного продукта, с целью определения его кондиции; з) в атмосфере цеха,

для определения ее токсичности или взрывоопасности. Приводятся рекомендации по выбору точки отбора и типа анализатора. Дана таблица применяемых типов анализаторов: 1) хим. с измерением изменения давления при поглощении измеряемого компонента; 2) термохим. с использованием эффекта каталитич. сжигания; 3) колориметрич.; 4) с измерением диэлектрич. проницаемости; 5) дифференциальных рефрактометров; 6) электрокондуктометрич.; 7) диффузионных; 8) pH-метров; 9) ИК-анализаторов с позитивной или негативной фильтрацией; 10) масс-спектрометров; 11) магнитных, механич. или термомагнитных; 12) деполяризационных, для определения O_2; 13) радиологич., для определения Ar в N_2; 14) спектрографич., в том числе: оптич., флуоресцентных с применением рентгеновских лучей, ядерно-магнитного резонанса и др.; 15) спектрофотометров; 16) УФ-анализаторов. И. Ихлов

53548. Измерения влажности воздуха и газов. Лик, Плосс (Feuchtigkeitsmessungen in Luft und Gasen. Lieck Klaus, Ploß Gerhard), Keram. Z., 1956, 8, № 12, 606—612 (нем.)

Описывается новый прибор (электрогигрограф), позволяющий измерять и автоматически регистрировать влажность газов. Чувствительный элемент представляет собой цилиндр 200 × 25 *мм* из изолирующего материала, пропитанный р-ром LiCl и обмотанный спиральными электродами. Электропроводность этого р-ра резко падает в момент его насыщения и выпадения кристаллов LiCl, что соответствует 10% относительной влажности газа. В зависимости от влажности р-ра изменяется сила тока (между электродами) и соответственно этому нагрев р-ра и испарение влаги из него. Таким образом самопроизвольно устанавливается динамич. равновесие между влажностью р-ра и анализируемого газа. Термометр сопротивления, помещенный внутрь цилиндра, показывает т-ру, соответствующую влажности газа, и его показания регистрируются на самопишущем приборе, градуированном в т-рах точек росы. Пересчет в абс. или относительные влажности или в парц. давления пара может легко производиться при помощи особой расчетной линейки. Электрогигрограф может измерять т-ры точек росы в интервале —30 до 100° при т-рах газов от —20 до 150°. Сравнительные испытания с другими методами определения влажности газов показали погрешность, не превышающую 1° т-ры точки росы. Применение электрогигрографа было успешно испробовано для регулирования режимов керамич. сушил и газогенераторов. А. Говоров

53549. Термомагнитный газоанализатор на кислород. Ицкович Э. Л. В сб.: Теплоэнерг. приборы и регуляторы, М. — Л., Машгиз, 1956, 195—201

Рассматриваются основные конструктивные особенности, приводятся технич. характеристики и результаты эксплуатации опытных образцов термомагнитных газоанализаторов для определения кислорода в дымовых газах типа ТМГК-5 со шкалой 0—5% O_2, разработанных Институтом автоматики и телемеханики АН СССР и трестом «Союзтеплоконтроль». Отмечается, что при соответствующем изменении пределов шкалы этот прибор может быть применен в различных отраслях промсти для контроля и автоматич. регулирования процесса горения. Основная погрешность измерения прибора равна 5% от шкалы. Постоянная времени прибора 10 сек. Описано спец. газозаборное устройство к газоанализатору. М. Людмирский

53550. Анализатор окиси углерода. Каван (Analysátor kysličníku uhelnatého «I CO—2». Kavan I.), Paliva, 1956, 36, № 5, 157—158 (чешск.)

Описан переносный газоанализатор, основанный на измерении повышения т-ры при окислении CO на активном в-ве ($AgMnO_4$ на носителях, состоящих из окисей) с помощью очень чувствительного термостолбика и милливольтметра. Аппарат имеет два диапазона измерений 0,005—0,100 и 0,01—1,0% CO; продолжительность измерения 2—7 мин.; размер 215 × 120 × 120 *мм*, вес 3 *кг*. Е. Стефановский

53551. Промышленный прибор для обнаружения паров фторидов металлов. Шоу, Дируотер (Production-type volatile metal fluoride detector. Shaw W. E., Dearwater J. R.), Industr. and Engng Chem., 1956, 48, № 4, 792—793 (англ.)

Спектрально чистый графитовый стержень, предварительно активированный 8-часовым. кипением в смеси конц. азотной и соляной к-т, помещается в камеру, в которую напускается газ, содержащий пары фторидов металлов. Вследствие разъедания стержня его форма меняется, вместе с ней меняется и электрич. сопротивление стержня. По изменению электрич. сопротивления судят о наличии и конц-ии паров фторидов в исследуемом газе. Приведены фотография датчика и схемы измерения. Л. Васильев

53552. Автоматический пробоотборник для крупнокусковой руды. Малкин С. З. Цветн. металлы, 1956, № 8, 73—75

Автоматический пробоотборник (П) (проба руды отбирается путем пересечения струи при падении ее с ленты транспортера) состоит из бункера с открывающимся дном, вмонтированного в автоматически перемещающуюся по рельсам тележку. Принцип работы П заключается в том, что с получением импульса от реле времени включается в действие приводная станция, которая заставляет П двигаться к месту падения струи с транспортера. Пройдя струю опробуемого материала, П автоматически останавливается. При повторном срабатывании реле времени он движется в обратном направлении, вновь пересекает струю опробуемого материала и доходит до места разгрузки, где днище открывается и материал высыпается. Дается расчет параметров бункера и числа отсечек. Описываются механизм движения тележки и процесс разгрузки бункера. М. Людмирский

53553. Быстродействующее регулирование с помощью магнитного регулятора. Кронмюллер (Schnellregelungen mit dem Magnetikregler. Kronmüller H.), Dechema Monogr., 1955, 24, № 283—292, 244—257 (нем.)

Фирма Siemens und Halske разработала электрич. регулятор с магнитным усилителем. Регулятор состоит из 3-ступенчатого магнитного усилителя и электромоторного исполнительного механизма с балансирным индуктивным мотором 2-фазного тока. Входной сигнал мощностью в 10^{-7} *вт* достаточен для достижения максим. сигнала от усилителя. Мощность, отдаваемая усилителем при питании от сети переменного тока с частотой 50 *гц*, 60 — 250 *вт*. Коэф. усиления по мощности достигает $6 \cdot 10^7$—$2{,}5 \cdot 10^8$. При входном сопротивлении в 50 *ом* достаточно напряжения в 7 *мв* для достижения мотором максим. скорости. Время запаздывания регулятора 1 сек. Время полного закрытия регулирующего органа 20 сек. Исполнительный механизм снабжен омич. датчиком обратной связи, воздействующим на вход усилителя через систему сопротивлений и емкостей, позволяющую получать изодромное регулирование с предварением. Так как регулятор не требует обслуживания, он не приспособлен для щитового монтажа. На щите управления монтируются только задатчик, указатель отклонения регулируемого параметра и переключатель с ручного на автоматич. управление. Для пояснения принципа действия и области применения регулятора приводятся основные сведения по работе и построению схем магнитных усилителей и основы теории автоматич. регулирования. Регулятор рекомендуется применять главным образом при сравнительно быстро протекающих процессах. Приведены примеры,

показывающие хорошую работу нового регулятора при регулировании давления и питания котлов.
И. Ихлов

53554. **Автоматизация в цементной промышленности.** **Шигоцкий** (Automatyzacja ruchu w przemyśle cementowym. Szygocki Anatol), Cement, Wapno, Gips., 1955, 11, № 2, 35—39 (польск.)

Описание мероприятий по автоматизации вращающихся печей и мельниц по данным, опубликованным в СССР и Англии. Е. Стефановский

53555. **Как использовать телевизионную технику в стекольной и керамической промышленности.** **Клапка** (Jak využít televisní techniky ve sklářském a keramickém průmyslu. Klapka Jan), Sklář a keramik, 1956, 6, № 12, 298 (чешск.)

Кратко описаны возможности использования в стекольной и керамич. пром-сти нового промышленного телевизора (Т) «Видикон», выпущенного в Чехословакии в 1956 г. Такого типа Т выпускают многие фирмы Англии, Италии, ФРГ и США и широко используют в пром-сти. С места установки камеры изображение передается кабелем на расстояние до 1000 *м*; размеры съемочной камеры 13 × 13 × 27 *см*, вес 2—4 *кг*; приемный экран от 105 × 80 до 640 × 480 *мм*. Съемочные камеры могут быть снабжены стереооптикой, перископом, микроскопом или светофильтрами. Рекомендуется применение Т для наблюдения за процессами произ-ва в труднодоступных или вредных для здоровья местах, для проверки подачи сыпучих в-в при дозировке, для дистанционного контроля процессов обжига или плавки, для наблюдения за отдаленными контрольными приборами, для дистанционной передачи отчетов, рапортов, для наблюдения с одного места за деятельностью цехов, за входами и выходами, для учебных, рекламных и других целей. С. Глебов

53556 К. **Аналитический контроль производства в азотной промышленности.** М., Госхимиздат, 1956, Вып. 1. Контроль в газогенераторном цехе и отделениях конверсии окиси углерода, водной и медноаммиачной очистки. 176 стр. илл., 6 р. 75 к. Вып. 2. Контроль производства аммиачной селитры. 88 стр., илл., 3 р. 70 к.

53557 П. **Весы для взвешивания жидкостей** **Меррей** (Scales for the weighing of liquids. Murray Cecil Walter) [George Fletcher & Co., Ltd]. Пат. США 2717142, 6.09.55

Автоматические весы для взвешивания жидкостей отличаются тем, что впускной клапан весов в напорном баке и выпускной клапан в весовом танке управляются через рычажную передачу коромыслом весов, на котором подвешен весовой танк. Малому перемещению этого танка соответствует значительное перемещение обоих клапанов. И. Ихлов

53558 П. **Жидкостной манометр.** **Черри, Фоли** (Liquid manometers. Cherry Robert H., Foley Gerard M.) [Leeds and Northrup Co.]. Пат. США 2738678, 20.03.56

В жидкостном манометре с омич. передачей показаний предлагается чувствительные нити изолировать от манометрич. жидкости и использовать для измерения эффект изменения т-ры этой нити при ее погружении в жидкость. При этом устраняется влияние переменного электрич. сопротивления контакта нити с жидкостью. Ток, протекающий через нити, выбирается таким, чтобы он нагревал эти нити. Для устранения влияния внешних условий (состав газа, т-ра и т. п.) применяется сравнительный элемент, состоящий из ампулы с такой же нитью, как у рабочего плеча, и с кол-вом жидкости, соответствующим среднему уровню жидкости в рабочем плече. Оба элемента, рабочий и сравнительный, соединяются по газовой фазе и включаются в мостовую схему (равновесную). Приведены варианты использования данного прибора для измерения барометрич. давления (с ртутным барометром) и расхода газа. И. Ихлов

53559 П. **Метод измерения температуры.** **Риджьер** (Method of meausuring temperature. Regier Robert B.) [Phillips Petroleum Co]. Пат. США 2739035. 20.03.56

Чувствительный элемент для измерения т-ры по предлагаемому методу состоит из 2 отделений, разделенных полунепроницаемой перегородкой, которая не позволяет смешиваться твердым в-вам, находящимся в этих отделениях, но является проницаемой для газовых продуктов разложения этих в-в. Оба отделения заполняются в-вами типа карбонатов или сульфатов шел.-зем. металлов, причем в одно отделение помещается радиоактивное, а в другое нерадиоактивное в-во. После выдержки в течение определенного времени при измеряемой т-ре чувствительный элемент охлаждается и измеряется соотношение радиоактивностей в обоих отделениях, что и является мерой т-ры. Этим же методом можно измерять интеграл т-ры во времени.
И. Ихлов

53560 П. **Термометры.** **Перлин** (Thermometers Pelrin Fred) [Brown & Bigelow]. Пат. США 2742787, 24.04.56

Патентуется настольный термометр стрелочного типа, отличающийся отсутствием видимой связи между чувствительным элементом и циферблатом. Для этого наружный конец спирального чувствительного элемента прикреплен к уравновешенной стрелке, а внутренний к противовесу, обеспечивающему определенное положение этого конца чувствительного элемента в пространстве. Все измерительное устройство свободно одевается на ось, закрепленную в центре циферблата из прозрачной пластмассы, который одновременно является основанием прибора. И. Ихлов

53561 П. **Вискозиметр.** **Кон** (Viscosimeter. Coene William G.) [Eastman Kodak Co.]. Пат. США 2738670, 20.03.56

Патентуется погружной вискозиметр ротационного типа, в котором ротор приводится во вращение с постоянной скоростью и измеряется вращающий момент, передаваемый статору через тонкий слой измеряемой жидкости, находящейся между статором и ротором. Измеряемый момент выводится из сосуда с измеряемой жидкостью при помощи торзионной трубки. Ротор может быть выполнен в виде диска или цилиндра. Соответственно статор имеет форму пластинки или полуцилиндра. При наличии в сосуде с измеряемой жидкостью мешалки ротор может быть прикреплен непосредственно к валу мешалки. И. Ихлов

53562 П. **Прибор для автоматического периодического исследования жидкостей фотоэлектрическим путем, главным образом для контроля излишней жесткости в установках для смягчения воды.** **Вюнш** (Přístroj k samočinnému periodickému vyšetřování kapalin fotoelektrickou cestou, zejména pro kontrolu zbytkové tvrdosti v zařízeních na změkčování vody. Wünsch Josef). Чехосл. пат. 84645, 1.10.55

Патентуется конструкция фотоэлектрич. колориметра, в который исследуемая и индикаторная жидкости подаются периодически порциями с помощью дозаторов, приводимых в действие общим двигателем.
Е. Стефановский

53563 П. **Метод и аппаратура для дозирования определенных количеств газа** (Method and apparatus for the dosed delivery of gas quantities) [A.-G. fuer Grundwasserbauten]. Англ. пат. 723671, 9.02.55

Для дозирования определенных кол-в газа, напр. Cl в H_2O, предлагается электромагнитный клапан, ко-

торый при каждом своем ходе пропускает определенный объем газа. Число ходов этого клапана определяется кол-вом электрич. импульсов задающего устройства. В случае хлорирования воды роль последнего может выполнять контактное устройство водомерного счетчика. И. Ихлов

См. также: Контроль качества клинкера 52010. Измерение и регулирование в пищевой пром-сти 53217. Автоматизация хлебозавода 53270. Автоматика и кип в пищевой пром-сти 53217, 53236, 53279. Программное регулирование т-ры 52995. Автоматизация бумагоделательной машины 53001, 53022. Прибор для испытания усадки кожи 53389

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ. САНИТАРНАЯ ТЕХНИКА

Редакторы *Н. Ф. Кононов, И. В. Саноцкий*

53564. Обращение с радиоактивными материалами, I, II. Багналл, Спрагг (The handling of radioactive materials. I. II. Bagnall K. W., Spragg W. T.), Atomics, 1955, 6, № 3, 71—78, № 5, 125—129, 133 (англ.)

I. Описывается типовая радиохим. лаборатория. Для предотвращения распространения радиоактивных материалов за пределы лаборатории защитная одежда и обувь должны оставаться в помещении, отбросы не канализуются, а собираются и уничтожаются, вытяжная вентиляция снабжается фильтрами, задерживающими радиоактивную пыль, полы изготовляются из линолеума, покрытого твердым воском или пластиковой краской. Сверху накладывается тонкий слой спец. воска, сменяемый при уборке. Приводятся расчеты вентиляции и отопления. Защита от излучения обеспечивается применением экранов: из свинца толщиной 3,5 *см*, железа 6,0 *см* или кирпича 20 *см*. Защита от радиоактивной пыли в тех случаях, когда активность источников невелика (до 100 *мккюри* $\beta\gamma$ и до 10 *мккюри* α-излучателей), достигается применением вытяжных шкафов (скорость воздуха у открытой дверцы 36 *м/мин*). Устанавливаются также шкафы с плексигласовыми стеклами, куда вделываются резиновые перчатки. Удобным расстоянием между центрами отверстий для перчаток считается 46—48 *см*. Некоторые α-излучатели пропитывают резину раньше, чем она износится, вследствие чего перчатки регулярно проверяются на радиоактивность. В шкафу поддерживается давление на 25,4 *мм* вод. ст. ниже атмосферного. Дезактивация поверхностей производится путем смены слоя краски и противокоррозионного лака. Необходимо стремиться к тому, чтобы стоимость аппаратуры была ниже, чем стоимость ее дезактивации. Библ. 17 назв. И. Саноцкий

II. Изложены основные требования к приборам, служащим для взятия проб и транспортировки радиоактивных жидкостей (Ж): пипетки, плунжеры, шприцы и т. д. Приведены схемы установок для передачи Ж по трубопроводу с использованием вакуума или сжатого воздуха (по желанию); для ускорения дистилляции Ж ниже т-ры кипения; для одновременного перемешивания в нескольких сосудах Ж при экстрагировании. Разбираются принципы экранирования в защитной камере. В качестве прозрачной экранирующей среды рекомендованы стеклянные бруски, содержащие 50% Pb. Библ. 17 назв. Н. Соловьева

53565. Извлечение с помощью дитизона радиоактивного цинка Zn^{65} из тканей. Сато, Фукуяма, Ямада （ジチゾンを用いる組織中放射性亜鉛 Zn^{65} の抽出法. 佐藤徳郎，福山富太郎，山田美恵子），公衆衛生, Косю эйэй, J. Public Health, 1956, 20, № 1, 48—49 (японск.)

53566. О хроническом отравлении окисью углерода, связанном с работой гаражей. Кнохе (Über eine chronische Kohlenoxydvergiftung an Garagenbetrieben. Knoche Bernhard), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsschutz, 1956, 6, № 12, 280—289 (нем.)

53567. Повреждение глаз при химических работах. Предохранение и методы лечения. Уайтхед (Eye injuries in chemical works. Prevention and methods of treatment. Whitehead K. P.), Chem. Age, 1957, 77, № 1958, 130—132 (англ.)

Указано, что за 1955 г. на 3 больших хим. з-дах с общим кол-вом рабочих 4500 число повреждений глаз (ПГ) составляло 1163. Большинство ПГ обусловлено находящимися в воздухе инородными телами, брызгами различных в-в. 97% ПГ, вызванных хим. в-вами, подвергнуто лечению на медицинском пункте з-да. Уменьшение частоты ПГ за последние 10 лет на хим. з-дах объясняют проведением ряда профилактич. мероприятий: герметизацией и механизацией производственных процессов, улучшением системы вентиляции и др. Подчеркнуто большое значение индивидуальной защиты (защитные очки из найлона, предохраняющие от ПГ в 90% случаев, газонепроницаемые защитные очки). Важная роль в деле снижения кол-ва ПГ принадлежит санитарной пропаганде. Г. Дикарева

53568. Успехи и проблемы в области воздушной сепарации. Румпф (Fortschritte und Probleme auf dem Gebiete der Windsichtung. Rumpf Hans), Staub, 1956, № 47, 634—645 (нем.; рез. англ., франц.)

Излагается принцип действия воздушных сепараторов и приводится описание их конструкций (сепараторы типа Микроплекс с диам. 132, 400 и 800 *мм* для улавливания пыли с частицами размером 2—15 μ и др.). Я. Дозорец

53569. Уменьшение загрязнения атмосферы окислами азота — задача инженеров-химиков. Фейт (Nitrogen oxides a challenge to chemical engineers. Faith W. L.), Chem. Engng Progr., 1956, 52, № 8, 342—344 (англ.)

Рассматривается механизм образования тумана в атмосфере. Установлено, что туман образуется в результате индуцированной фотохимической р-ции между углеводородами (УВ), а также их окисленными производными, и окислами N_2. В атмосфере Лос-Анжелоса (США) при образовании тумана обнаружено повышенное содержание (в ч. на 1 млн.): УВ 3, $NO+NO_2$ 0,7, O_3 1 (последний образуется в результате фотохим. р-ции). Приведены данные о кол-ве NO, образующейся при сгорании бензина, природного газа и нефти. Обсуждаются мероприятия по уменьшению выброса NO в атмосферу: каталитич. разложение NO; каталитич. восстановление NO H_2 или CO; взаимодействие NO с NH_3; окисление NO при добавлении O_3 или катализатора 1,3-бутадиена с последующим поглощением NO_2; ингибирование образования NO. Г. Рабинович

53570. Новое в исследовании физико-химических основ пылеулавливающего действия смачивателей. Барон Л. И., Цветн. металлы, 1956, № 6, 74—75

Информация о заседании Комиссии по борьбе с силикозом при АН СССР. Н. Кулагина

53571. Вентиляция бродильных цехов. Гогиташвили Г. Г., Спирт. пром-сть, 1956, № 4, 20—21

Исследованиями, проведенными на ряде спиртовых з-дов, установлено, что в воздухе бродильных цехов содержание CO_2 в 3—9 раз превышает предельно допустимую конц-ию (при негерметизированных чанах). Определены конц-ии CO_2 в воздухе помещений на разных уровнях. Сделан вывод о необходимости принудительной приточно-вытяжной вентиляции с размещением всасывающих отверстий в нижних зонах помещений. Ю. Скорецкий

53572. **Хлористый кальций как охлаждающий агент в автономных дыхательных аппаратах с замкнутым циклом. Браннер** (Calcium chloride as a cooling agent in self — contained, closed — circuit, breathing apparatus. Brunner G. E. B.), Instn Fire Engrs Quart, 1956, 16, № 24, 278—280 (англ.)

В дыхательном аппарате с замкнутым циклом, применяемом работниками пожарной службы, т-ра циркулирующего в нем воздуха может повыситься за счет: 1) тепла, выделяемого телом человека; 2) тепла р-ции поглощения CO_2 абсорбентом; 3) лучистой энергии, выделяющейся при пожаре. Повышение т-ры может быть таким, что воздух становится неприятным для вдыхания, в связи с чем требуется его охлаждение в теплообменнике. В качестве хладагента рекомендуется применять хлористый Са в кристаллич. форме ($CaCl_2 \cdot 6H_2O$), у которого способность поглощения тепла в 5 раз выше, чем у воды, в том же интервале т-р. Ю. Скорецкий

53573. **Образование статического электричества при движении жидкостей. Клинкенберг** (Entstehung von statischer Elektrizität durch Bewegung von Flüssigkeiten. Klinkenberg A.), Erdöl und Kohle, 1956, 9, № 11, 779—782 (нем.)

Описываются условия возникновения статич. электричества при движении разнородных жидкостей за счет трения их частиц друг о друга и о стенки сосудов. Я. Дозорец

53574. **Предохранение и противопожарная защита на пылеугольных установках. Ханель** (Sicherheit und Brandschutz in Kohlenstaubanlagen. Hanel H.), Energietechnik, 1956, 6, № 12, 538—547 (нем.)

Даются описание пылеугольных установок и характеристика факторов, влияющих на воспламенение пылей различных сортов угля (т-ра среды, толщина слоя и величина поверхности скоплений пыли, верхний и нижний пределы взрывоопасных конц-ций при различных размерах пылинок и т. д.). Рассматриваются методы определения конц-ии пылей и мероприятия, предупреждающие пожары и взрывы пылей. Я. Дозорец

53575. **Адсорбер новой конструкции с предохранительным устройством. Кноп** (Neuartige Adsorber und Sicherheitseinrichtungen für die Lösungsmittel — Rückgewinnung. Knop W.), Zbl. Arbeitsmed. und Arbeitsscuhutz, 1956, 6, № 11, 255—259 (нем.)

Описана конструкция адсорбера, снабженного предохранительным приспособлением, предупреждающим самовозгорание активированного угля в период его регенерации после удаления р-рителя. Регенерация производится продувкой угля паром и просушкой его горячим воздухом. Для предупреждения воспламенения угля в слой его помещается металлич. проволока, которая плавится при 125—130°. При повышении т-ры свыше 130° проволока расплавляется и срабатывает автоматич. устройство, включающее звуковой сигнал. Применяются также и др. устройства для предупреждения и тушения пожаров. Я. Дозорец

53576. **О применении химической пены и качестве пеногенераторных порошков. Лабеев Н.**, Пожарное дело, 1956, № 1, 12—15

53577. **Пути улучшения охраны труда на предприятиях консервной промышленности. Чернашов** (Căile de îmbunătăţire a protecţiei muncii în întreprinderile de conserve. Cernaşov N.), Rev. ind. aliment. prod. vegetale, 1956, № 9, 12—15 (рум.)

Причины травматизма на предприятиях консервной пром-сти распределяются следующим образом: 60% — порезы осколками стекла, кусками жести, острыми предметами и пр.; 12% — ушибы и ранения, полученные при погрузочных работах; 9% — ожоги при перемещении горячих продуктов; 2% — ранения, полученные при ремонте оборудования; 1% — электроудары; 16% — разные причины. Анализируются причины травматизма и указываются способы его устранения. З. Хаимский

53578. **Простое устройство, обеспечивающее безопасность [электрического] подогревателя. Фукуда** (簡單にできるビーターの安全装置. 福田矩彦), 化學と工業, Кагаку, то когё, Chem. and Chem. Ind., 1956, 9, № 11, 535 (японск.)

53579 К. **Техника безопасности в коксохимическом производстве. Гольбрайхт Ю. А.**, Киев, Гостехиздат УССР, 1956, 222 стр., илл., 5 р. 35 к.

53580 К. **Коксохимические заводы. Указания по технике безопасности. Глазер** (Zakłady koksochemiczne. Wskazówki bezpieczeństwa pracy. Glaser T. Warszawa, PWT, 1954, 115, s., il., 7. 80 zł) (польск.)

53581 К. **Правила безопасности при эксплуатации нефтегазоперерабатывающих заводов.** М., Гостоптехиздат, 1956, 135 стр., 6 р. 10 к.

53582 К. **Защита от пыли, газов и паров на предприятиях масложировой промышленности. Бухарин В. В., Лучин Б. Г.** М., Пищепромиздат, 1956, 24 стр., илл., 35 коп.

53583 Д. **Материалы по интоксикации сероуглеродом (Клинико-эксперим. исследования). Лысина Г. Г.** Автореф. дис. канд. мед. н., Киевск. мед. ин-т им. А. А. Богомольца, Киев, 1957

53584 П. **Фильтр для улавливания активных излучений** (Filtres pour radiations actiniques et procédés de fabrication) [Ateliers de Constructions Electriques de Charleroi]. Франц. пат. 1057178, 5.03.54 [Chem. Zbl., 1955, 126, № 16, 3778 (нем.)]

В качестве фильтра применяется оболочка, изготовленная на основе поливинилового спирта, содержащего 70—99% OH-групп. Т. к. поливиниловый спирт хорошо растворим в смеси спиртов и к-т (напр., в смеси CH_3OH и HCl), то фильтрующий слой может быть выполнен в виде пленки лака. При изготовлении фильтра оболочку после сушки нагревают до 70—150°. Проницаемость фильтра варьируется путем обработки его щелочами или к-тами. Н. Баскина

См. также: Эластичные листы для защиты от излучений 52869. Борьба с запыленностью 53476, 53477, 53479. Пожары и взрывы 51161. Огнестойкие ткани 52469. Огнестойкая изоляция для проводов 52891. Огнестойкая древесина 52970. Определение микроколичеств As 51575. Определение окислов азота в воздухе 51705

НОВЫЕ КНИГИ, ПОСТУПИВШИЕ В РЕДАКЦИЮ

Номенклатура химических соединений. Ред. Хираяма, Мидзогути, Ямамото (Nomenclature of chemical compounds. Edited by Coordination Committee of Documentation and Library Services, Committee on Nomenclature and Editorial Board of the Journal of Japanese Chemistry. Eds. Hirayama Kenzo, Mizoguchi Dorothy U., Yamamoto Yuichi. Nankodo, 1957, 368 стр., 730 иен) (японск.)

Книга публикуется от имени Координационного комитета по документации и библиотечной службе, Комитета по номенклатуре и Редакции журнала Кагаку-но рёики (Journal of Japanese Chemistry). Она представляет собой новое, исправленное и дополненное издание аналогичной книги, впервые изданной в 1955 г.; в ней учтены все постоянные и временные правила Международного союза чистой и прикладной химии (до августа 1956 г.).

Книга состоит из двух частей.

1) Правила Международного союза чистой и прикладной химии.

Органические соединения (Общие правила. Углеводороды. Основные гетероциклические соединения. Простые функции. Сложные функции. Радикалы. Нумерация. Кремнийорганические соединения. Галогенпроизводные углеводородов. Углеводы. Природные аминокислоты и родственные вещества. Каротиноиды. Стероиды).

Неорганические соединения (Элементы. Названия радикалов. Бинарные соединения. Соединения, содержащие 3 и более элементов. Кислоты. Соли и аналогичные соединения. Координационные соединения. Агрегатное состояние. Полиморфизм).

2) Другие правила и рекомендации.

Стереизомеры. Применение префикса «per» в наименованиях галогенсодержащих органических соединений. Применение буквы *H* для обозначения положения атома водорода в почти полностью фторированных органических соединениях. Органические соединения, содержащие фосфор. Высокополимеры. Витамины. Стероиды. Терпеновые углеводороды. Тритерпеноиды. Тропоиды. Азуленоиды. Меченые соединения. Электродвижущие силы и электродные потенциалы.

В конце книги имеется ряд справочных и вспомогательных материалов, а также предметные указатели (на японском и английском языках). А. Рябкин

Ядерная химия и ее приложения. Хайсинский (La chimie nucléaire et ses applications. Haïssinsky M. Paris, Masson et Cie, 1957, 651 p., ill.) (франц.)

В понятие ядерной химии автор включает: 1) основы ядерной физики, 2) радиохимию, 3) радиационную химию и 4) приложения метода меченых атомов.

В книге приведены основные сведения об элементарных частицах, о строении атомных ядер, процессах радиоактивного распада и ядерных реакциях. Дано представление о делении ядер тяжелых элементов и о современной ядерной технике в ее мирном и военном аспектах.

Приведено описание свойств естественных радиоактивных элементов, изотопного эффекта и методов разделения изотопов.

Изложение радиационной химии включает взаимодействие излучения с веществом, химическое действие излучения, радиолиз водных растворов (рассматривается наиболее подробно), действие излучения на органические вещества и биологические системы, химические явления, вызванные ядерными превращениями.

Изложены теория изотопного обмена, теория распределения микрокомпонента между двумя фазами. Описано применение изотопных методов в геохимии, геологии и астрофизике, использование радиоактивных и изотопных индикаторов в теоретической и прикладной электрохимии, аналитической химии, при исследованиях механизма и кинетики химических реакций, при биологических и физиологических исследованиях, в различных областях промышленности и сельского хозяйства. Затронут также вопрос о применении метода меченых атомов и об использовании излучения радиоактивных изотопов в медицине (диагностика и терапия).

Книга разбита на 25 глав, подразделенных на параграфы, снабжена указателями сокращений названий периодических изданий, авторским и предметным.

Из современных руководств по радиохимии и радиационной химии эта книга наиболее широко охватывает область теоретических и прикладных знаний, касающихся химической стороны ядерно-физических явлений. Она представляет несомненный интерес для научных работников и инженеров, соприкасающихся с указанными вопросами, а также может служить учебным пособием для студентов и аспирантов соответствующих специальностей. В. Левин

Минеральная химия, теоретическая и экспериментальная (электронная химия). Для высших учебных заведений. Галле. Изд. 2-е. (Chimie minérale théorique et expérimentale (Chimie électronique). A l'usage de l'enseignement supérieur. 2-e éd. Gallais Fernand. Paris, Masson et Cie, 1957, 809 p., ill, 4300 fr.) (франц.)

Книга представляет собой курс неорганической и общей химии для студентов высших учебных заведений. Она состоит из двух частей: Часть первая — Общие сведения. Часть вторая — Элементы.

Первая часть курса содержит элементарное изложение основных понятий и законов, включая периодический закон Д. И. Менделеева, строение атома, электронную теорию валентности, термохимию, фотохимию, химическую кинетику, химическое равновесие. Несмотря на элементарность изложения, местами применяются простейшие средства дифференциального и интегрального исчисления.

Во второй части рассматриваются элементы и их соединения по группам периодической системы.

Д. Бочвар

Введение в изучение метаморфических пород и металлоносных месторождений. Физико-химические и термодинамические основы. Лаффитт (Introduction à l'étude des roches métamorphiques et des gîtes métallifères. Physico-chimie et thermodynamique. Laffitte Pierre. Paris, Masson et Cie, 1957, 356 p., ill., 4000 fr.) (франц.)

Книга предназначена для геологов и имеет целью ознакомить их с физическими и физико-химическими основами этой специальности.

Материал в книге разбит на 4 части (13 глав).

Часть I. Общие сведения о строении вещества (начиная от атомного ядра и кончая кристаллическим и жидким состоянием).

Часть II. Химический состав горных пород (распределение химических элементов, химический анализ, петрохимические расчеты).

Часть III. Термодинамика (кратко изложены основные понятия и более обстоятельно — учение о равновесиях) и кинетика физических процессов.

Часть IV. Петрология метаморфических пород (с использованием физико-химических основ, изложенных в предыдущих трех частях).

После каждой части приведен библиографический список, в конце имеется указатель важнейших понятий, упомянутых в книге.

Д. Бочвар

Качественный анализ и реакции в растворе. Шарло. Изд. 4, полностью перераб. (L'analyse qualitative et les réactions en solution. Charlot G. 4e éd. entièr. refond. Paris. Masson et Cie, 1957, XII, 368 p., ill., 3600 fr.) (франц.)

Книга состоит из трех частей. Материал изложен на уровне современных научных данных.

Часть I. Общие вопросы.

Рассмотрены наиболее важные вопросы теории качественного химического анализа: строение атомов и соединений, число окисления, координационное число, химическое равновесие, окислители и восстановители, кислоты и основания, комплексные соединения, кислотность и окисление-восстановление, свойства осадков, растворимость малорастворимых соединений, осаждение и кислотность, комплексообразование и редокспроцессы, неводные растворители, экстракция, скорость реакций и катализаторы и др.

Часть II. Химические свойства и характеристика ионов. Описаны наиболее важные аналитические реакции на ионы щелочных и щелочноземельных металлов, металлов группы аммиака, группы свинца, группы мышьяка и группы серебра, благородных металлов; аналитические реакции соединений галогенов, водорода, кислорода, серы, селена, теллура, азота, фосфора, углерода, кремния, бора.

Описанию реакций каждой группы элементов предпослано краткое теоретическое введение.

Часть III. Ход качественного анализа.

Описаны общая техника и ход анализа, приемы анализа неизвестного раствора и твердого вещества.

А. Бусев

Химико-технологические процессы в угольной промышленности. Труды Международной конференции в Сток-Орчард, Англия, июнь 1956 г. Ред. Шарпли (Chemical engineering in the coal industry. An International Conference organiz. National Coal Board, Great Britain, at Stoke Orchard, Cheltenham, England, June 1956. Ed. Sharpley Forbes W. London-New York-Paris, Pergamon Press, [1957], 141 pp., ill., 50 sh., 8.50 doll.) (англ.)

Вступительное слово, доклады, материалы дискуссий по докладам, заключительное слово.

Доклады: 1. Окисление углей. Буайе (Boyer A. F., Франция).

2. Окисление углей в псевдоожиженном слое. Дженкинс (Jenkins, G. I., Англия).

3. Исследования по коксованию брикетов в Германии. Реринк (Reerink Wilhelm, ФРГ).

4. Брикетирование. Грегори (Gregory D. H., Англия).

5. Изучение процесса полукоксования в псевдоожиженном слое. Петави, Фок (Peytavy, A., Foch P., Франция).

6. Изучение смол, полученных при коксовании в псевдоожиженном слое. Уотсон, Вильямс (Watson G. H., Williams A. Fowler, Англия).

7. Промышленная переработка смол, полученных при низкотемпературном коксовании. Сабатье (Sabatier J. L., Франция).

М. Хайкин

Защитные и декоративные покрытия. Гордон, Долгин (Surface coatings and finishes. Gordon Philip L., Dolgin George J. New York, Chem. Publ. Co., Inc., 1954, 299 pp., ill., 9 doll.) (англ.)

В книге кратко изложены основы технологии изготовления наиболее распространенных типов пленкообразующих веществ для лаков и красок. Описаны реакции образования и области применения различных синтетических материалов, применяемых для разнообразных покрытий.

Книга состоит из 10 глав.

Глава 1. Технология получения масляно-смоляных лаков. Кратко описаны свойства различных природных и синтетических смол, растительных масел, сиккативов. Приведены рецептуры и способы изготовления различных масляных лаков.

Глава 2. Покрытия на основе синтетических смол и полимеров (краткое вступление к последующим главам).

Главы 3—5 посвящены синтетическим конденсационным лаковым смолам: алкидным (гл. 3), фенолоальдегидным (гл. 4) и мочевино- и меламиноформальдегидным (гл. 5). В каждой из этих небольших глав после изложения теоретических основ следуют краткое описание синтеза смолы, областей ее применения и типовые рецептуры лакокрасочных материалов.

В *главе 6* описаны способы получения, структура и свойства различных эфиров целлюлозы (сложные — нитрат, ацетат, ацетобутират; простые — этил-, бензил- и метилцеллюлоза). Описаны лаки на основе этих эфиров.

Глава 7 содержит описание синтетических высокополимеров и лакокрасочных материалов из них. Кратко рассмотрен механизм цепной полимеризации, получение и свойства поливинилхлорида и его сополимеров с винилацетатом, поливинилбутираля, полимеров эфиров акриловой и метакриловой кислот, полистирола, бутадиенстирольного сополимера.

В *главе 8* кратко описаны производные каучука — циклизованный, хлорированный, продукты окисления, гидрохлорированный, а также рецептуры лакокрасочных материалов на их основе.

В *главе 9* схематично рассмотрены силиконовые смолы, аллилкрахмал, хлорпарафин, углеводородные смолы, фурановые смолы, эпоксидные смолы.

Глава 10 содержит описание обычных методов анализа пленкообразующих веществ, в частности определение молекулярного веса, и красок.

В приложении дана справочная таблица по лаковым смолам (химический характер, торговые марки, фирмы-изготовители).

М. Сорокин

Биохимия. Введение в ее динамику. Болдуин. Перев. с англ. (Biochemie. Einführung in ihre Dynamik. Baldwin Ernest. Übers. aus dem engl. Weinheim, Verl. Chem. GmbH., 1957, 356 S., ill.) (нем.)

Книга представляет собой перевод со 2-го переработанного английского издания (Dynamic aspects of biochemistry, 2nd ed., 1952). На русском языке вышел перевод с 1-го издания 1948 г.— Основы динамической биохимии, М., Изд. ин. лит., 1949.

Книга написана крупным специалистом; в ней дано систематическое и подробное описание химической динамики организма (преимущественно животного).

Книга состоит из двух частей.

Часть I. Ферменты. Рассмотрены свойства ферментов и характер ферментативных процессов, действие различных групп ферментов и их отдельных представителей из числа гидролаз и десмолаз, трансфераз и изомераз, оксиредуктаз.

Специальная глава (отсутствовавшая в 1-м издании) посвящена биологической энергетике.

Часть II. Обмен веществ. Рассмотрены методы изучения межуточного обмена, химическая сторона питания, химия пищеварения и всасывания, процессы обмена белков и аминокислот (а также особенности обмена отдельных аминокислот), химизм образования конечных продуктов азотистого обмена, особенности обмена холина, гуанидиновых оснований, имидазоль-

ных производных, пуриновых и пиримидиновых тел. В отдельных главах рассмотрены анаэробный обмен углеводов в дрожжах, мышцах и печени, аэробный обмен углеводов в животном организме; образование углеводов в процессе фотосинтеза в растениях, обмен жиров в животном организме и у микроорганизмов, синтез высших жирных кислот, превращение жиров в углеводы.

В книге критически рассмотрены существующие динамические представления в биохимии, причем автор отмечает, какие из них являются строго доказанными и какие еще требуют экспериментального подтверждения.

Книга снабжена систематическим перечнем основной литературы (в том числе журнальной) по 1956 г. включительно, рекомендуемой для углубленного изучения.

Книга представляет несомненный интерес для биохимиков, биологов и медиков, а также для других читателей, уже знакомых со строением и свойствами основных составных частей животного и растительного организмов.

Л. Броуде

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

C

D

E

F

I

J

K

L

T

U

V

УКАЗАТЕЛЬ ДЕРЖАТЕЛЕЙ ПАТЕНТОВ

Технический редактор *Т. П. Поленова*

Подписано к печати 16. IX. 1957 г. Тираж 4600 Формат бумаги 84×108¹/₁₆ Зак. 1935
Печ. л. 51,66 Бум. л. 15³/₄ Уч.-изд. л. 94,2

2-я тип. Издательства АН СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 28 р. 80 к.